

**Leitfähigkeit, Photoeffekt
und Oberflächenpotential der Adsorptions-
und Lösungsphasen im System Pd/H₂**

von

Manfred Ritter

aus

Augsburg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Leitfähigkeit, Photoeffekt und Oberflächenpotential der Adsorptions- und Lösungsphasen im System Pd/H₂

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Manfred Ritter
aus
Augsburg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

27. Februar 1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatte: Professor Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatte: Privat-Dozent

Dr. P. Wißmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1972 bis August 1975 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen - Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge bei der experimentellen Durchführung und seine Bemühungen bei der Deutung der Ergebnisse.

Den Mitarbeitern des Instituts gilt mein Dank für viele anregende Diskussionen.

Den technischen Angestellten danke ich, die mit viel handwerklichem Geschick die Ausführung der Arbeit erleichtert haben.

Literatur

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Experimenteller Teil</u>	3
2.1 Versuchsaufbau	3
2.1.1 Die Ultrahochvakuumapparatur	3
2.1.2 Die Meßzelle	6
2.1.3 Die Widerstandsmeßvorrichtung	6
2.1.4 Die photoelektrische Meßeinrichtung	8
2.1.5 Die Anordnung für die raumladungs- begrenzte Diode	8
2.2 Eichungen	10
2.2.1 Der Ultraviolett-Monochromator	10
2.2.2 Die Transmission der Fenster und der Linse	16
2.2.3 Der Photomultiplier	16
2.2.4 Die Photostrommessung	20
2.2.5 Die raumladungsbegrenzte Diode	23
2.3 Versuchsdurchführung	25
2.3.1 Das Erzeugen des Ultrahochvakuum	25
2.3.2 Das Aufdampfen und Tempern der Filme	26
2.3.3 Das Messen des reinen Filmes	26
2.3.4 Die Gaszugaben	27
2.3.5 Das Bestimmen der Schichtdicke	28
3. <u>Die Meßergebnisse</u>	29
3.1 Die Meßtemperatur 273 K	29

	Seite
3.2 Die Meßtemperatur 77 K	34
3.3 Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse	37
3.4 Die Fehlerabschätzung	37
4. <u>Auswertung und Diskussion</u>	40
4.1 Die Meßtemperatur 273 K	40
4.1.1 Der unbelegte Palladiumfilm	40
4.1.2 Der belegte Palladiumfilm	41
4.1.2.1 Der Verlauf der Widerstandsänderung	42
4.1.2.2 Die Kinetik der Widerstandsänderung bei Zugabe von Wasserstoff	52
4.1.2.3 Die Änderung des Austrittspotentials	62
4.1.2.4 Die Änderung der Mengenkonzstante	69
4.1.2.5 Der Verlauf des Druckes	69
4.1.3 Die Zustände im Pd/H ₂ -System	74
4.2 Die Meßtemperatur 77 K	83
4.2.1 Der unbelegte Film	83
4.2.2 Der belegte Palladiumfilm	85
4.2.2.1 Das Widerstandsverhalten	85
4.2.2.2 Die Kinetik der Widerstandsänderung	92
4.2.2.3 Die Änderung des Austrittspotentials	94
4.2.2.4 Die Änderung der Mengenkonzstanten	97
4.2.2.5 Der Verlauf des Druckes	97
4.2.3 Die Zustände im Pd/H ₂ -System	98
5. Zusammenfassung	104

Literaturverzeichnis

- 1) T. Graham Philos. Trans. Roy. Soc. London, 156 (1866) 415
- 2) F. A. Lewis The Palladium Hydrogen System, Acad. Press, London (1967)
- 3) H. Brüning, A. Sieverts Z. physik. Chem. 163A (1933) 409
- 4) L. J. Gillespie, L. S. Galstaun J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 2565
- 5) E. Wicke, G. Nernst Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 68 (1964) 224
- 6) G. M. Nace, J. G. Aston J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 3619, 3623, 3627
- 7) L. J. Gillespie, H. A. Ambrose J. physic. Chem. 35 (1931) 3105
- 8) J. F. Lynch, T. B. Flanagan, Faraday Trans. I 70 (1974) 814
- 9) J. C. Barton, F. A. Lewis Talanta 10 (1963) 237
- 10) T. B. Flanagan, F. A. Lewis J. electrochem. Soc. 108 (1961) 473
- 11) A. J. Maeland, T. R.P. Gibb J. physic. Chem. 65 (1961) 1270
- 12) P. C. Aben, W. G. Burgers Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 1989
- 13) T. B. Flanagan, F. A. Lewis Z. physik. Chem. (NF) 27 (1961) 104
- 14) J. C. Barton, F. A. Lewis Z. physik. Chem. (NF) 33 (1962) 99
- 15) J. P. Burger, D. S. MacLachlan, R. Mailfert, B. Souffaché, Solid State Commun. 17 (1975) 277
- 16) H. Frieske, E. Wicke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 1 (1973) 48
- 17) P. Brill, J. Voithländer Z. Naturforsch. 24a (1969) 1
- 18) D. E. Eastman, J. K. Cashion, A. C. Switendick Phys. Rev. Letters (1971) 35
- 19) J. F. Janak, D. E. Eastman, A. R. Williams, Solid State Commun. 8 (1970) 271

- 20) G. Bohmholdt, E. Wicke Z. physik. Chem. (NF) 56 (1967) 133
- 21) G. Holleck, E. Wicke Z. physik. Chem. (NF) 56 (1967) 155
- 22) B. Bonn, E. Gans, G. Sicking, E. Wicke Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 76 (1972) 1213
- 23) W. Auer, H. J. Grabke Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 78 (1974) 58
- 24) R. V. Bucur, V. Mecea, T. B. Flanagan im Druck
siehe auch R. B. Bucur, T. B. Flanagan Z. physik. Chem. (NF) 88 (1974) 225
- 25) D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein Phys. Rev. Letters 35 (1975) 110
- 26) R. Suhrmann, G. Wedler, G. Schumicki Naturwissenschaften 46 (1959) 600
- 27) R. Suhrmann, G. Wedler, G. Schumicki Z. Naturforsch. 19a (1964) 1208
- 28) R. Suhrmann, G. Wedler, G. Schumicki Z. physik. Chem. (NF) 42 (1964) 187
- 29) E. Wicke, K. Meyer Z. physik. Chem. (NF) 64 (1969) 225
- 30) H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta Surface Sci. 41 (1974) 435
- 31) A. W. Aldag, L. D. Schmidt J. Catalysis 22 (1971) 260
- 32) L. V. Babenkova, N. M. Popova, V. K. Solnyshkova Doklady Akademii Nauk SSSR 210 (1973) 888
- 33) R. C. Vehse, E. T. Arakawa, M. W. Williams Physic. Rev. B 1 (1970) 517
- 34) J. Pritchard, F. C. Tompkins Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 540
- 35) H. Kayser, R. Ritschl Springer Verlag 2. Aufl. (1939)
- 36) E. W. Salpeter Specola Vaticana (1972)
- 37) R. Bouwman, G.J.M. Lippits, W.M.H. Sachtler J. Catalysis 25 (1972) 350
- 38) A.Y.C. Yu, W. E. Spicer Physic. Rev. 169 (1968) 497
- 39) J. Pritchard Trans. Faraday Soc. 59 2 (1963) 437
J. Pritchard J. Vac. Sci. Technol. 9 2 (1972) 895
- 40) D. Dayal Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1974)
- 41) A. Eberhagen Fortschr. Physik 8 (1960) 245
- 42) G. H. Baiulescu, A. F. Dănet, M. Papagheorghe Ann. Univ. Bucuresti, Chim. 19 (1970) 107
- 43) H. Betz in Vorbereitung
- 44) R. H. Fowler Physic. Rev. 38 (1933) 45

- 45) G. Schumicki Diplomarbeit Universität Hannover (1959)
- 46) H. Reichenberger, G. Wedler, H. Wenzel, P. Wißmann,
C. Wölfling, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 75 (1971) 1033
- 47) P.E.C. Franken, R. Bouwman, B. E. Nieuwenhuys, W.M.H.
Sachtler Thin Solid Films 20 (1974) 243
- 48) B.E. Nieuwenhuys, R. Bouwman, W.M.H. Sachtler Thin Solid
Films 21 (1974) 51
- 49) R. Suhrmann, H. Ober, G. Wedler Z. physik. Chem. (NF) 29
(1961) 305
- 50) F. Kohlrausch, Praktische Physik Bd. 2 (1962) Teubner Ver-
lagsgesellschaft Stuttgart p. 705
- 51) H. Wenzel, Dissertation Hannover (1968)
- 52) U. Richter, Dissertation Hannover (1963)
- 53) G. Wedler, M. Fouad Z. phys. Chem. (NF) 40 (1964) 12
- 54) R. Escherich Zulassungsarbeit Universität Erlangen -
Nürnberg (1975)
- 55) G. Santelmann Dissertation Hannover (1968)
- 56) H. Reichenberger Dissertation Universität Erlangen -
Nürnberg (1970)
- 57) L. Nordheim Ann. Physik 9 (1931) 607
- 58) P. Wißmann Habilitation Universität Erlangen - Nürnberg
1971 - siehe auch Springer Tracts in Modern Physics,
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. 77 S. 1
Springer Verlag Berlin (1975)
- 59) Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen Bd. II
Teil 6 Springer-Verlag Berlin 1959
- 60) G. Schumicki Dissertation Hannover 1962
- 61) G. Wedler, H. Papp, G. Schroll Surface Sci. 44 (1974)
463
- 62) P. Löchner private Mitteilung
- 63) R. Suhrmann, G. Wedler Zeitschr. physik. Chem. (NF) 10
(1957) 184
- 64) G. Schroll Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg
(1972)
- 65) F. J. Bröcker Dissertation Hannover (1967)
- 66) G. Wedler, D. Borgmann J. Catalysis im Druck
- 67) G. Schumicki, G. Wedler, R. Suhrmann in Structure and
Properties of Thin Films Neugebauer, Newkirk, Vermilyea,
New York - London (1959) 268

- 68) S. Ritz Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg (1975)
- 69) C. Wölfling Dissertation TH Hannover (1967)
- 70) G. Wedler, Adsorption Verlag Chemie (1970) 43
- 71) P. Wißmann Dissertation Hannover (1967)
- 72) J. Topping Proc. Roy. Soc. (London) 114 A (1927) 67
- 73) A.R. Miller, Proc. Cambridge philos. Soc. 42 (1946) 292
- 74) L.D. Schmidt, R. Gomer J. chem. Physics 45 (1966) 1605
- 75) D. D. Eley, J. Petro Nature 209 Nr. 5022 (1966) 501
- 76) K. Colb in Arbeit
- 77) G. Wedler, H. Papp, G. Schroll J. Catalysis 38 (1975) 153
- 78) E. Fromm Surface Sci. 52 Nr. 2 (1975) 401
- 79) G. Wedler, C. Wölfling, P. Wißmann Surface Sci. 24 (1971) 302
- 80) W. Jost, K. Hauffe Diffusion, Steinkopff Verlag Darmstadt (1972) S. 145
- 81) G. Wedler, P. Wißmann Thin Solid Films 2 (1968) 391
- 82) L.A. Du Bridge, W.W. Roehr Physic. Rev. 39 (1931) 99
- 83) R. Chander unveröffentlicht
- 84) C.H. Kittel Einführung in die Festkörperphysik Oldenburg-Verlag (1968)
- 85) H. R. Hassé Proc. Cambridge philos. Soc. 26 (1930) 542
- 86) H. Scheffers Physik Z. 41 (1940) 399
- 87) T. Toya J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 8 (1960) 209
- 88) J. D. Clewley, T. Curran, T.B. Flanagan, W. A. Oates Faraday Trans. I 69 (1973) 449
- 89) A. Maeland, T. B. Flanagan J. chem. Physics 68 (1964) 1419
- 90) R. P. Gibb, J. MacMillan, R. J. Roy J. physic. Chem. 70 (1966) 3024
- 91) R. Dús Surface Sci. 42 (1973) 324
- 92) P.W. Palmberg Surface Sci. 25 (1971) 598
- 93) J.F. Lynch, T.B. Flanagan J. physic. Chem. 77 (1973) 2628

1. Einleitung

Palladium gehört zusammen mit Nickel und Platin zu den am meisten für die Hydrierung verwendeten Katalysatoren. Seit Graham¹⁾ weiß man, daß Palladium nicht nur durchlässig für Wasserstoff ist, sondern daß es diesen auch in großem Umfang im Volumen aufnimmt. Der Wasserstoff wird "okkludiert". Aus diesem Grund zählt das Palladium-Wasserstoff-System zu den häufigst untersuchten Metall-Gas-Systemen²⁾.

Frühzeitig wird von Brüning und Sieverts³⁾ erkannt, daß das Atomverhältnis H/Pd des im Volumen gelösten Wasserstoffs eine Funktion des Druckes und der Temperatur ist. Unterhalb der kritischen Temperatur (568 K)³⁾ finden sie zwei Phasen. Eine wasserstoffarme Lösungsphase, die Brüning et al. als α -Phase bezeichnen, und eine wasserstoffreiche Hydridphase, die sie β -Phase nennen. In der Folgezeit werden hauptsächlich das Zustandsdiagramm bei Temperaturen über 273 K³⁾⁴⁾⁵⁾ und die Eigenschaften der einzelnen Phasen untersucht. Es werden kalorimetrische Messungen⁶⁾⁷⁾⁸⁾, Potentialmessungen⁹⁾¹⁰⁾, kristallographische Untersuchungen¹¹⁾¹²⁾ durchgeführt, und der elektrische Widerstand¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾, die magnetische Suszeptibilität¹⁶⁾¹⁷⁾, die Photoemission¹⁸⁾¹⁹⁾³³⁾, die Diffusion²⁰⁾²¹⁾²²⁾, die Kinetik der Wasserstoffabsorption²³⁾²⁴⁾ und die Supraleitung²⁵⁾ werden im Palladium-Wasserstoff-System untersucht.

Mit der Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik rückt auch die Oberflächenphysik immer mehr in den Blickpunkt²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾, weil es möglich ist, hochreine Metallfilme herzustellen. Durch das Beladen des Filmes unmittelbar aus der Gasphase gelingt es, den Einfluß der Oberfläche direkt zu ermitteln²⁶⁾, während man sonst die Auswirkung der Grenzflächen auf die Eigenschaften des Palladium-Wasserstoff-Systems indirekt bestimmen muß²⁹⁾.

Um die Anzahl der Zustände des Wasserstoffs in diesem Metall-Gas-System und deren Zuordnung zu Adsorptions- bzw. Absorptions-Phasen zu klären, werden die Desorptionsspektren untersucht³⁰⁾³¹⁾³²⁾. Vergleicht man die Ergebnisse, die die verschiedenen Autoren erhalten, so ergibt sich keine befriedigende

Übereinstimmung dieser Daten. Daher ist es das Ziel einer Reihe von Untersuchungen, im Anschluß an die Resultate früherer Arbeiten²⁶⁻²⁸⁾, einen tieferen Einblick in die Adsorption des Wasserstoffs auf der Filmoberfläche zu erhalten und die Untersuchung der Absorptionsphasen und ihrer Eigenschaften zu vervollständigen. Diese vorliegende Arbeit ist die erste aus dieser Gruppe. Es folgen Untersuchungen der kalorimetrischen Daten⁶²⁾ und der Desorptionsspektren⁴³⁾ von Palladiumfilmen vergleichbarer Herstellungsbedingungen.

2. Experimenteller Teil

2.1 Versuchsaufbau

An hochreinen und definiert belegten Metallfilmen sollen bei 77 K und bei 273 K folgende Größen gemessen werden:

- a) der Filmwiderstand
- b) der äußere Photoeffekt
- c) die Änderung des Austrittspotentials mit der raumladungsbegrenzten Diode
- d) der Druck in der Gasphase über dem Film.

2.1.1 Die Ultrahochvakuum-Apparatur

Zur Herstellung der hochreinen Metallfilme benötigt man ein Ultrahochvakuum mit Drucken von 1 bis 2×10^{-10} Torr, wie es mit dem in Abb. 1 im Blockdiagramm dargestellten UHV-Pumpstand erreicht werden kann. Der Pumpstand ist, bis auf den Vorvakuumteil (I) ohne Hahn- und Schliffverbindungen in Ganzglasbauweise aus Duranglas 50 hergestellt. Der Hochvakuumteil (II) kann bei etwa 650 K ausgeheizt werden.

Der Vorvakuumteil besteht aus einer Ölrotationspumpe, einer Quecksilberdiffusionspumpe, die während des Versuches gegen den Druck im Vorvakuumkolben arbeitet, und den dazugehörigen Ventilen und Hähnen.

Der Hochvakuumteil besteht aus dem Gasdosierteil mit dem Pipettensystem (Ventile V1 bis V5) und den beiden Gaszugabekolben (K1, K2) und dem Meßteil. Aus dem Gasvorratskolben KH2 läßt sich über ein heizbares Palladiumröhrchen Wasserstoff in die Pipetten und die Gaszugabekolben einschleusen (V1 und VG1 geschlossen). Der Druck wird mit dem Manometer McL2 gemessen. Die zwei Kühlfallen (F1 und F2) halten den Teil mit der Meßzelle und dem Ionisationsmanometer quecksilberdampffrei. Das Kugelschliffventil VK2 verhindert das Eindringen des Quecksilberdampfes in den Meßteil während des Ausheizens der

Zeichenerklärung zum Blockschemata der Ultrahochvakuumapparatur

I Vorvakuumteil

II UHV-Teil

MZ Meßzelle

VFK Vorfilmkolben

VK Kugelschliffventil

V Quecksilberstandventil

VG quecksilbergedichtetes Glockenventil

F Kühlfalle

IM Ionisationsmanometerröhre

McL McLeod-Manometer

M U-Manometer

K Gaszugabekolben

GV Gasvorratskolben

KH2 Einfüllkolben für Wasserstoffzugaben

VV Vorvakuumkolben

Pd heizbares Palladiumröhrchen

P Quecksilberdiffusionspumpe

H Hahndreieck

ÖP Ölrotationsvorpumpe

Kühlfallen.

Der Kolben GV dient zur Aufnahme von Gasen, die aus der Meßzelle abgepumpt werden. Der Druck in diesem Kolben kann mit dem McLeod-Manometer McL1 gemessen werden.

Für das Abdampfen eines Vorfilmes zur Reinigung der Aufdampfwendel dient anstelle der schwer zu reinigenden Meßzelle der mit Stromzuführungen versehene Kolben VFK. Er wird nur bei Bedarf angeschmolzen.

2.1.2 Die Meßzelle

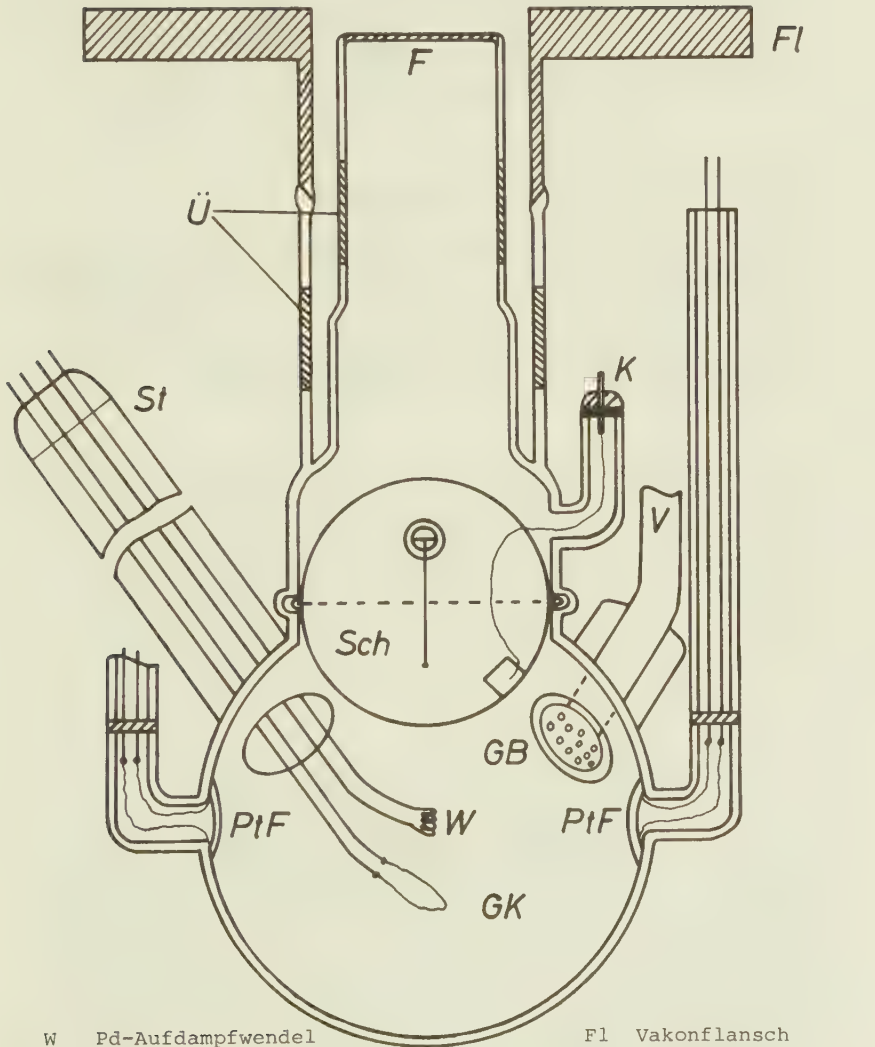
Die Meßzelle ist in Abb. 2 im Schnitt dargestellt. Sie besteht aus einem 1-Liter-Kolben, an den mit verschiedenen Übergangsgläsern ein Suprasil-I-Fenster für den Eintritt des UV-Lichtes geschmolzen ist. Eine schwenkbare Scheibe verhindert das Abdampfen des Fensters. Zwei Pole einer vierpoligen Wolfram-Glas-Durchführung dienen als Stromzuführungen für die Palladiumwendel (Pd-Draht 0,02" $\varnothing^+$). Die beiden anderen Wolframstifte bilden den Anschluß für die Glühkathode. Die Verbindung zur UHV-Apparatur wird über eine Gasbrause hergestellt, die einerseits ein einwandfreies Evakuieren der Meßzelle zuläßt, andererseits eine gleichmäßige Verteilung des eingelassenen Gases auf dem Film gewährleistet. Die eingeschmolzenen Platin-Ringfolien ermöglichen die Messung des Filmwiderstandes.

2.1.3 Die Widerstandsmeß-Vorrichtung

Der Widerstand des aufgedampften Metallfilmes wird zwischen den Platinfolien in der Meßzelle mit einem Kompensationsverfahren bestimmt. Dazu wird eine Wheatstone-Brücke der Firma Wolff in unsymmetrischer Schaltung verwendet. Die Brückenspannung wird einem Hochkonstant-Speisegerät der Firma Burster entnommen (je nach benötigter Empfindlichkeit 1 Volt oder 2 Volt). Durch einen Vorwiderstand wird sichergestellt, daß der durch den Film fließende Strom 0,1 mA nicht übersteigt. Durch die zweifache Ausführung der Zuleitung zu jeder Folie

⁺ Firma Materials Research Corporation N. Y.

Abb. 2 Die Meßzelle



W Pd-Aufdampfwendel
 GK Glühkathode
 V Zur Vakuumapparatur
 GB Gasbrause
 PtF Platin-Ringfolien
 F Suprasilfenster

Fl Vakonflansch
 Ü Übergangsgläser
 St Vierfachsteher
 K Leitender Anschluß
 für die Scheibe
 Sch Bewegliche Scheibe

in der Zelle lassen sich die Leitungswiderstände messen und so der reine Filmwiderstand ermitteln. Als Registriergerät für den Brückenabgleich dient ein Kompensationsschreiber der Firma Kipp & Zonen. Da mit Hilfe der Widerstandsänderung bei der Adsorption und Absorption die Kinetik untersucht werden soll, wird ein Schreiber mit Nullpunktsunterdrückung gewählt.

2.1.4 Die photoelektrische Meßeinrichtung

Die Abb. 3 zeigt die Anordnung zur Bestimmung der photoelektrischen Eigenschaften. Als kurzwellige, veränderliche Lichtquelle dient ein Vakuumultraviolett-Monochromator der Firma RSV. Das ist ein Gittermonochromator (Blazewellenlänge $2000 \text{ \AA}$) in Czerny-Turner-Aufstellung mit einer Glimmentladungslampe. Betriebsgas ist Argon.

Das UV-Licht gelangt über den Umlenkspiegel entweder auf den Photomultiplier (Firma RCA), um die einfallende Intensität zu ermitteln, oder in die Zelle. Der aufgedampfte Palladiumfilm ist Kathode, die Aufdampfwendel und die Diodenkathode gemeinsame Anode. Der Multiplierstrom wird mit einem Picoampermeter (Keithley 414 A), der Photostrom mit einem Keithley-Elektrometer 602 gemessen. Der in Abb. 3 gestrichelt eingerahmte Bereich ist abgeschirmt und erdfrei.

2.1.5 Die Meßanordnung für die raumladungsbegrenzte Diode

Sie ist Abb. 4 zu entnehmen. Die Schaltung entspricht der von Tompkins³⁴⁾ angegebenen. Der Palladiumfilm ist nun Anode. Die Glühkathode und die Aufdampfwendel sind praktisch auf gleichem Potential. Der Diodenstrom wird mit einem Keithley-Elektrometer 602 gemessen. Die Diodenspannung ist von 0 bis 10 Volt in festen Schritten zu 0,125 Volt veränderlich. Zur Kathodenheizung dient ein Konstanter der Firma Gossen. Auf einem Schreiber werden das Einbrennen und der Sättigungsstrom registriert.

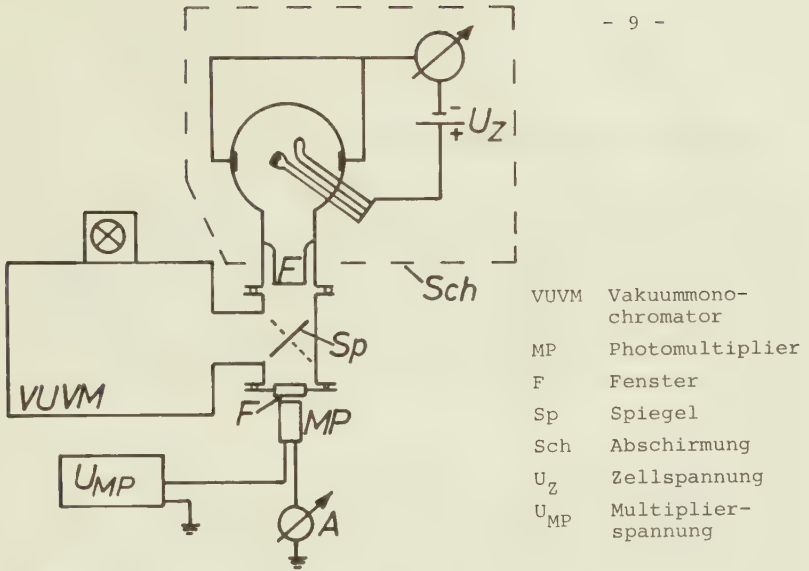


Abb. 3 Die photoelektrische Meßanordnung

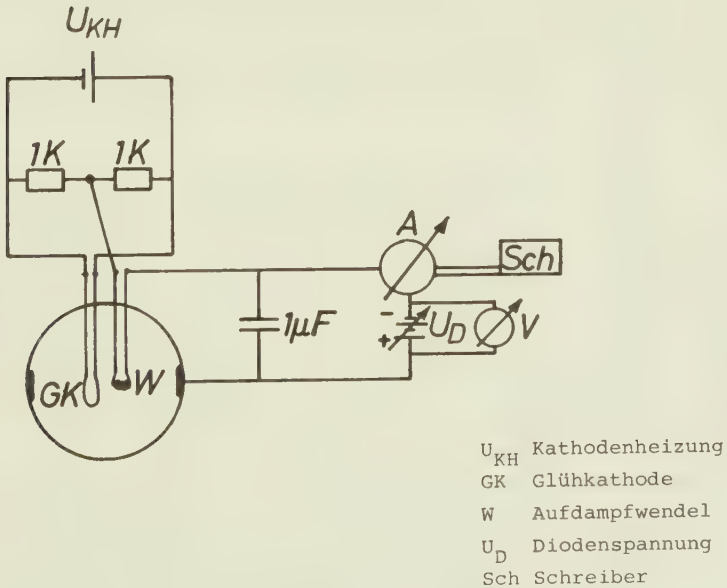


Abb. 4 Die Meßanordnung der raumladungsbegrenzten Diode

2.2 Eichungen

2.2.1 Der Vakuumultraviolett-Monochromator

Zum Eichen des Monochromators werden die Spektren von Aluminium, Kupfer, Messing und Eisen (wegen seines Linienreichtums) aufgenommen. Die Zuordnung der Linien erfolgt mit Hilfe von Spektraltafeln³⁵⁾³⁶⁾; die Abhängigkeit Skalenteile der Monochromatortrommel gegen Wellenlänge in dem Bereich $1700 \text{ \AA}$ bis $3300 \text{ \AA}$ ist der Abb. 5 zu entnehmen. Dieser Wellenlängenbereich umfaßt, wie aus dieser Abbildung zu ersehen ist, die Gittereinstellungen 8 und 9.

Für die Messung werden die Spektrallinien von Kupfer und Argon verwendet. Diese Linien werden besonders untersucht, um ihr Maximum und die Reproduzierbarkeit der Einstellung genau zu bestimmen. Von den "Meßlinien" wird die Intensität in Abständen von 5 Grad Skaleneinstellung gemessen und damit nach Abb. 6 die exakte Lage des Maximums der Linie, zum Teil bei verschiedenen Gitterstellungen (vgl. Abb. 6b), ermittelt. Zugleich wird der Bereich mehrmals in beiden Richtungen durchlaufen und so die Reproduktionsgenauigkeit bestimmt. Diese beträgt 2 bis 3 Grad.

Weiter wird die Intensität am Ausgang des Monochromators in Abhängigkeit von der Eintritts- und Austrittsspaltbreite untersucht (Abb. 7). Die Dispersion am Ausgang beträgt $4,4 \text{ \AA je mm}$ Spaltbreite (Angabe der Firma RSV). Um den Photostrom möglichst groß zu haben, möchte man maximale Intensität des in die Zelle gelangenden Lichtes. Es ist aber die Wellenlängenabhängigkeit des Photoeffektes zu untersuchen, das heißt, die Dispersion darf nicht zu groß sein; es dürfen nicht zwei benachbarte Linien zugleich durch den Austrittsspalt gelangen. Das wird erreicht durch die Wahl des Lampenmaterials (es soll nicht zu viele zu dicht beieinanderliegende Linien haben wie z. B. Eisen) und die Einstellung der Breite des Austrittsspalt. Für die Messung wird Kupfer als Abbrandmaterial der Lampe gewählt. Der Eingangsspalt ist 10 mm, der Ausgangsspalt 8 mm breit.

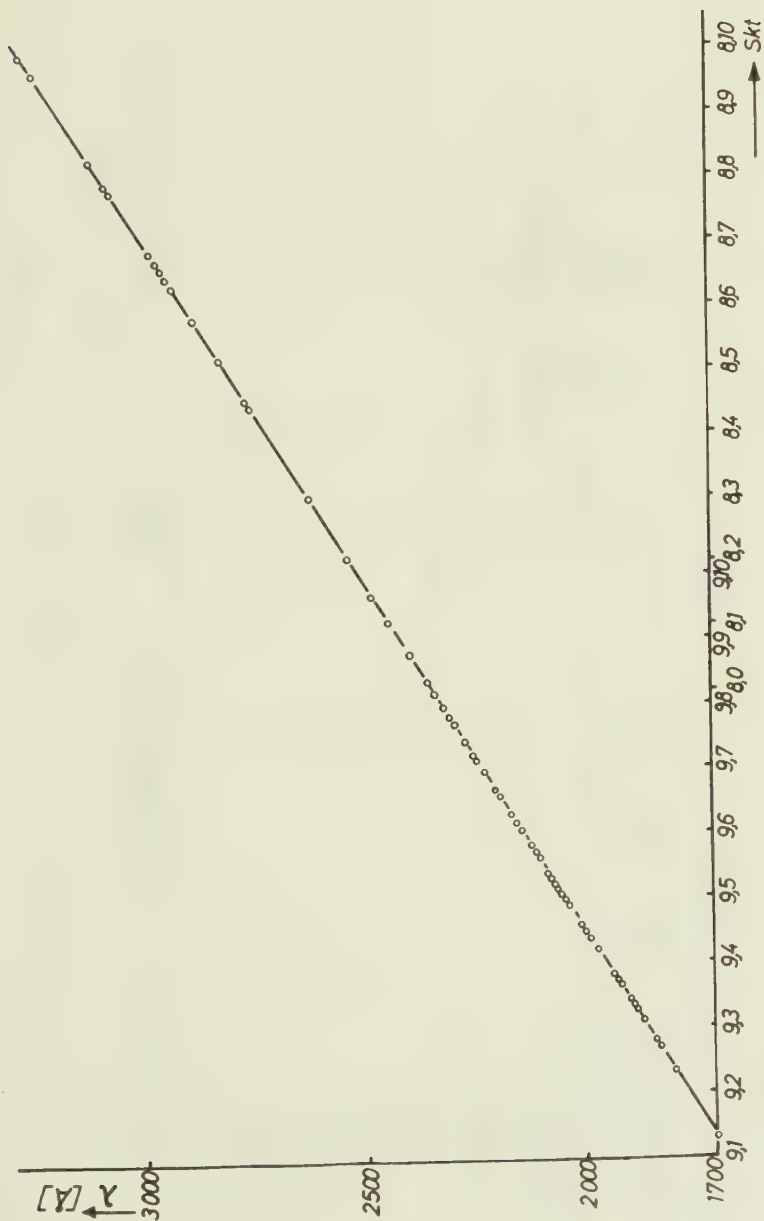


Abb. 5 Eichkurve des Monochromators (Wellenlänge gegen Skalenteile; Ausgangsspaltbreite 1 mm)

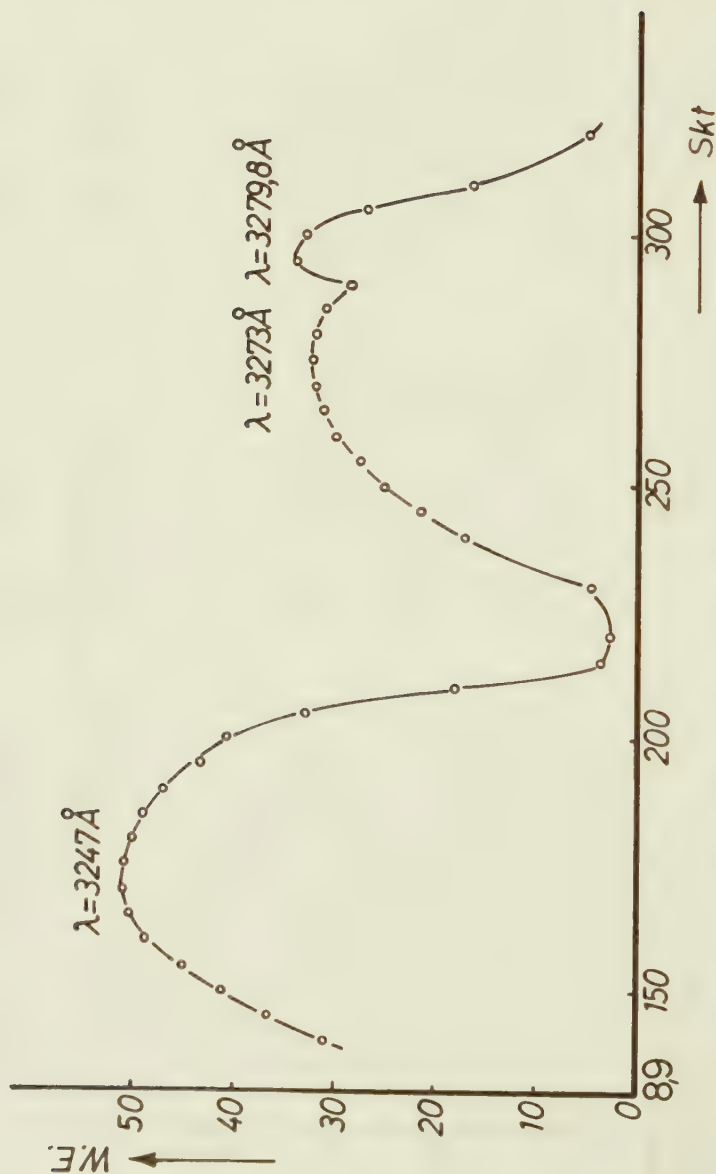


Abb. 6a Exakte Bestimmung der Lage der Spektrallinien

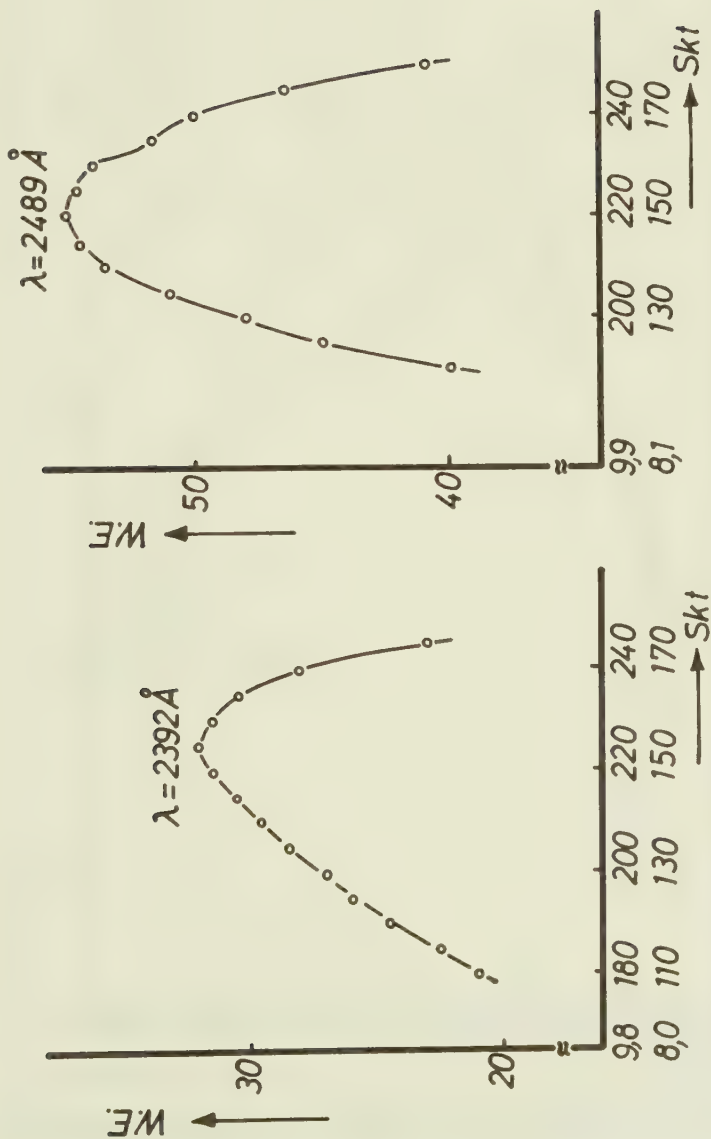


Abb. 6b Exakte Bestimmung des Überlapps der Monochromatoreinstellung

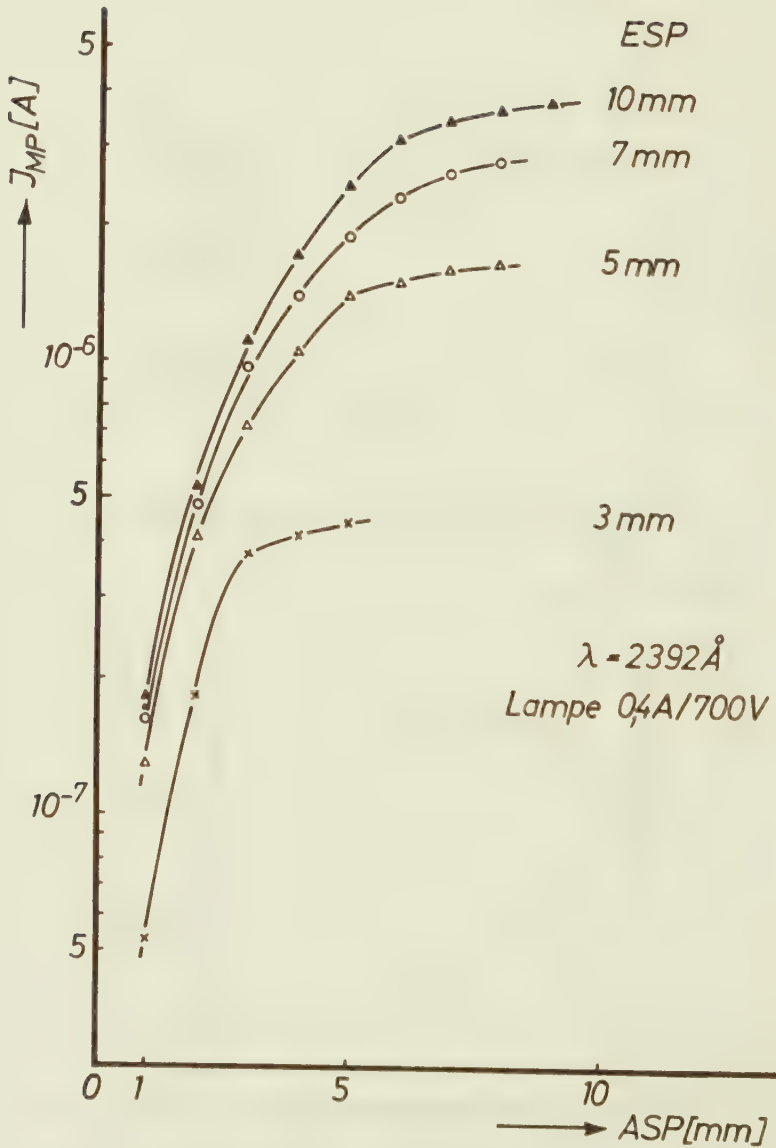


Abb. 7a Abhängigkeit der Intensität des monochromatischen Lichtes von der Eintritts- und Austrittsspaltbreite ($\lambda = 2392 \text{ \AA}$)

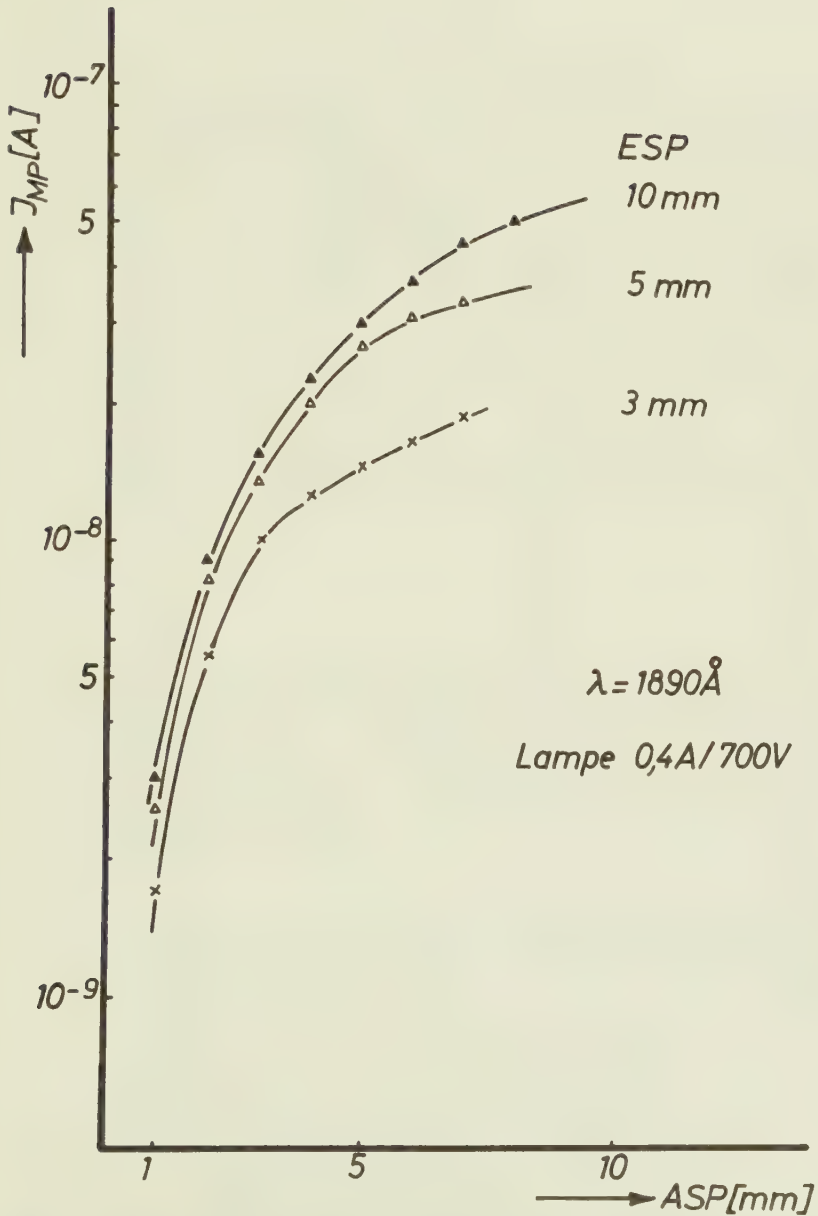


Abb. 7b Abhängigkeit der Intensität des monochromatischen Lichtes von der Eintritts- und Austrittsspaltbreite ($\lambda = 1890 \text{ \AA}$)

2.2.2 Die Transmission der Fenster und der Linse

Das Ultrahochvakuum der Meßzelle muß vom Vakuum des Monochromators (10^{-4} bis 10^{-5} Torr) getrennt sein. Daher wird die Zelle mit einem Suprasil I-Fenster abgeschlossen. Ebenso ist der Multiplier nicht im Vakuum des Monochromators zu betreiben und wird deshalb durch ein Fenster von diesem getrennt. Wegen der Divergenz des Strahles am Ausgang des Monochromators ist zur Bündelung eine Linse notwendig (die Länge des Zellenhalses liegt wegen der Übergangsgläser Suprasil-Duran 50 fest). Zur Auswertung der photoelektrischen Daten benötigt man die Zahl der in die Zelle gelangenden Quanten und somit die Durchlässigkeit der Fenster und der Linse; diese ist in Abb. 8 angegeben. Die Durchlässigkeit z. B. des Zellenfensters wird durch das Messen der Intensität der einzelnen Spektrallinien mit und ohne diesem Fenster bestimmt.

2.2.3 Der Photomultiplier

Wegen des Spektralbereiches wird der Typ RCA C - 70 128 verwendet, der den Vorteil hat, daß er absolut geeicht ist und wegen seiner Kupfer-Beryllium-Dynoden nur wenig altert. Beim Nachprüfen zeigt sich jedoch nicht der von der Firma angegebene Zusammenhang Verstärkungsfaktor - Multiplierspannung (Abb. 9). Daher wird während aller Versuche die Versorgungsspannung des Multipliers auf 1500 Volt gehalten.

Man hat drei Möglichkeiten, die Absolutempfindlichkeit des Photomultipliers festzulegen (Eine direkte Eichung gegen eine Thermosäule verbietet sich wegen der geringen Intensität):

- 1) Der verwendete Typ ist absolut geeicht. Man kann diese Werksangaben der Auswertung zugrunde legen.
- 2) Man kann die Empfindlichkeit des Multipliers auf die von Sachtler³⁷⁾ für Palladiumfilme gefundene Quantenausbeute beziehen. Sachtler gibt seine Quantenausbeute pro einfallendes Lichtquant an.
- 3) Man kann sich auf die Werte von Spicer³⁸⁾ beziehen,

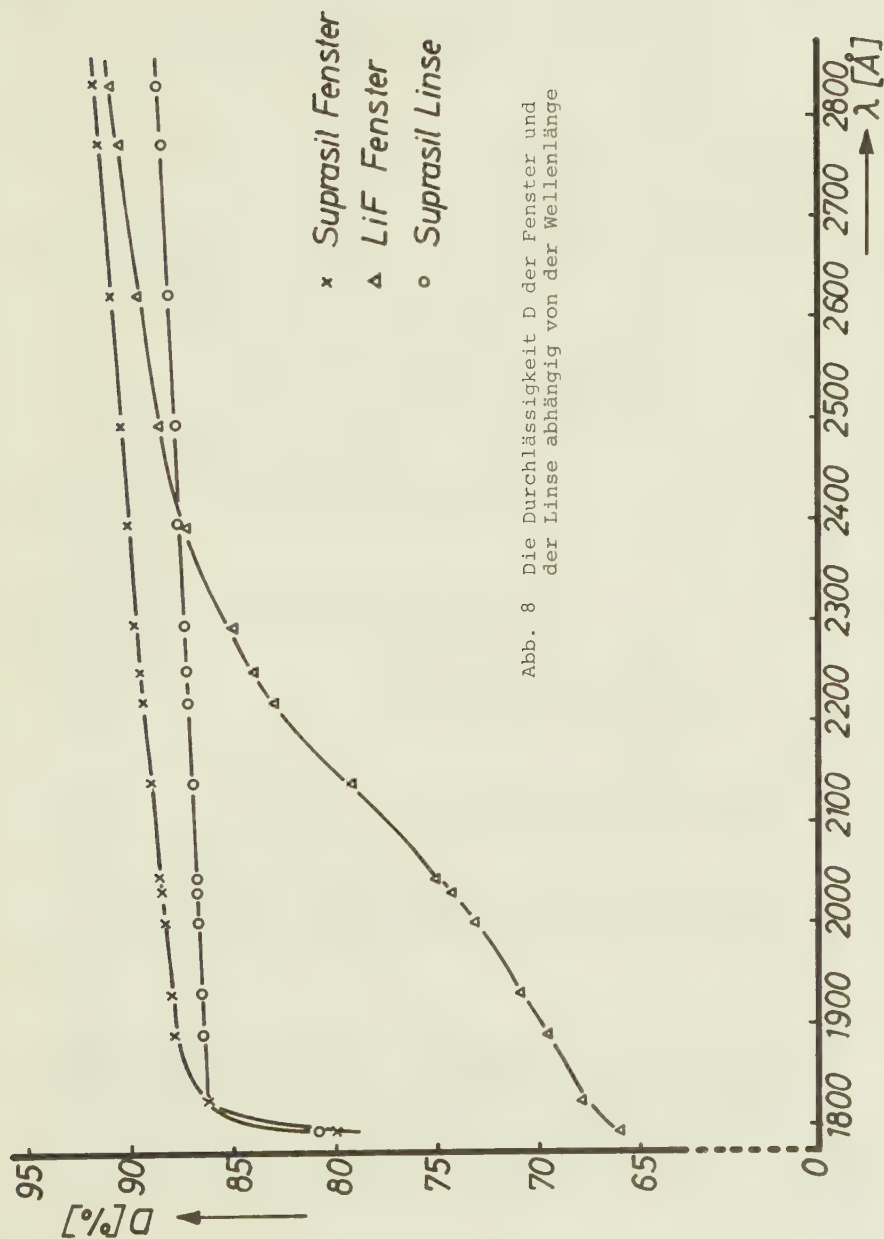


Abb. 8 Die Durchlässigkeit D der Fenster und der Linse abhängig von der Wellenlänge

der die Quantenausbeute für die absorbierte Intensität angibt. Man muß in diesem Fall die Reflexion und die Transmission berücksichtigen. Diese sind ebenfalls aus der Arbeit³⁸⁾ zu bestimmen.

Die Eichung erfolgt über die Mengenkonstante M_O (siehe Kap. 3, Seite 29) des reinen Palladiumfilms.

- Man erhält: a) mit den RCA-Daten $M_O = 266 \times 10^{-12} \frac{\text{Elektronen}}{\text{einfallende Quanten} \times T^2}$
- b) mit den Daten von Sachtler $M_O = 30 \times 10^{-12}$ "
- c) mit den Daten von Sachtler
(Reflexion und Absorption nach ³⁸⁾ berücksichtigt) $78 \times 10^{-12} \frac{\text{Elektronen}}{\text{absorbierte Quanten} \times T^2}$
- d) aus den Werten von Spicer $M_O = 7 \times 10^{-12} \frac{\text{Elektronen}}{\text{absorb. Quanten} \times T^2}$
- Sachtler³⁷⁾ gibt für den ungetemperten Film $52 \times 10^{-12} \frac{\text{Elektronen}}{\text{einfallende Quanten} \times T^2}$
- und für den getemperten Palladiumfilm $28 \times 10^{-12} \frac{\text{Elektronen}}{\text{einfallende Quanten} \times T^2}$ an.

Die RCA-Daten können nicht benutzt werden, weil jede Überlastung die Anodenempfindlichkeit ändert.

Die Daten von Spicer werden nicht verwendet, da seine Proben entweder durch Ausheizen von Folien hergestellt, oder durch Elektronenbeschuß bei Drucken von 7×10^{-8} Torr aufgedampft werden.

Die von Sachtler verwendeten Palladiumfilme sind dagegen aufgrund der Herstellungsbedingungen mit den Filmen dieser Arbeit vergleichbar. Aus dieser Eichung ergibt sich für die Anodenempfindlichkeit E_A des Multipliers:



Abb. 9 Der Verstärkungs-
faktor des Multipliers

$$E_A = 277 \text{ A/W}; (U_{MP} = 1500 \text{ V}; \lambda = 2247 \text{ Å}).$$

Wesentlich für die Aussagen dieser Arbeit ist nicht der Absolutwert der Mengenkonzstante M sondern die Änderung von M .

2.2.4 Die Photostrommessung

Da die Photoströme sehr klein sind (10^{-13} A-Bereich), muß besonderer Wert auf die Abschirmung gelegt werden, um den Dunkelstrom vernachlässigbar gering zu halten. Der Strom wird ohne Lock-in-Technik als Gleichstrom gemessen. Das Photostrommeßgerät ist ein Elektrometer (Keithley 602) mit einem Eingangswiderstand bis zu $10^{12} \Omega$. Es wird abgeschirmt und erdfrei gemessen. Der Dunkelstrom läßt sich bis 3×10^{-15} A drücken, dabei macht sich die große Kapazität der Zelle nachteilig bemerkbar.

Der Steher mit der vierpoligen Wolframdurchführung (St in Abb. 2) wird mit einem Kantalband durch Gleichstrom beheizt, um ihn frei von Feuchtigkeitfilmen, die störende Kriechströme bewirken, zu halten. Die Abdeckscheibe (Sch) für das Suprasilfenster der Zelle wird während der Photostrommessung und der Messung mit der Diode mit dem aufgedampften Film verbunden, damit Aufladungen vermieden werden.

Um sicher zu sein, daß alle emittierten Photoelektronen erfaßt werden, wird die Strom-Spannungs-Charakteristik der Zelle aufgenommen (Abb. 10), die natürlich der einer Vakuumphotozelle entsprechen muß. Während der Messung wird mit einer Spannung von 90 Volt an der Zelle gearbeitet. Bei dieser Potentialdifferenz und den verwendeten Drucken wird keine Stoßionisation beobachtet.

Die Abhängigkeit der Reflexion und der Absorption von der Energie E_{Qu} der einfallenden Lichtquanten und der Filmdicke d wird nach den Daten aus ³⁸⁾ errechnet. Damit ist die Umrechnung einfallende Quanten - absorbierte Quanten gegeben und der Einfluß der Reflexion und der Absorption auf den Photo-

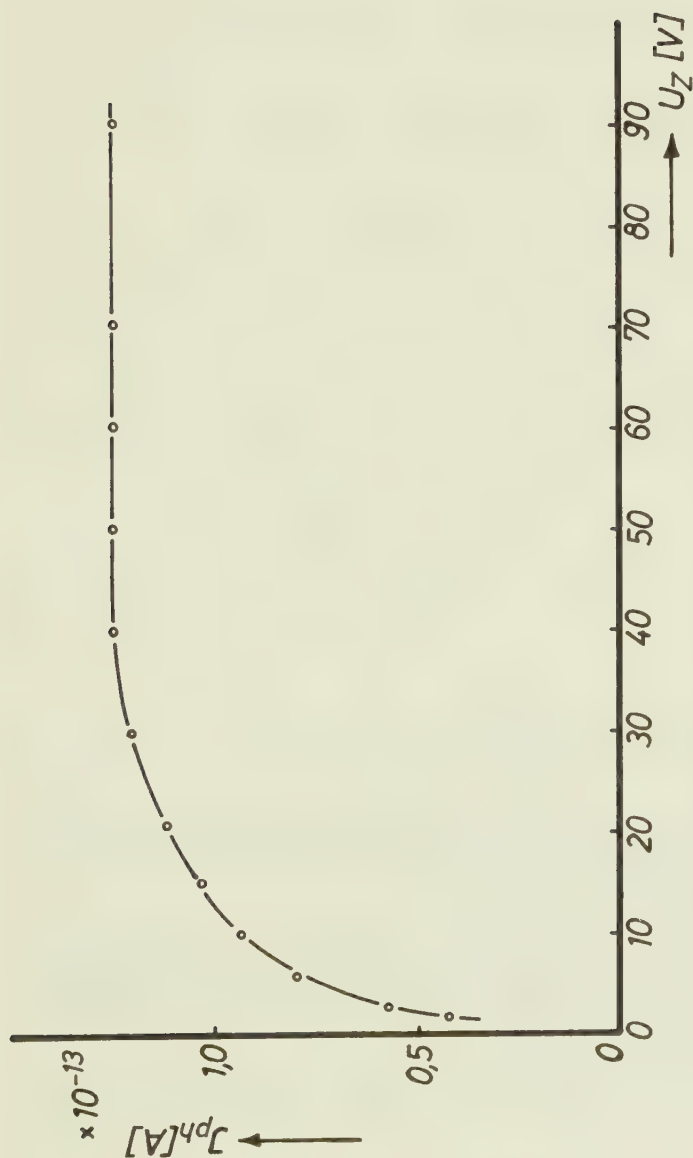


Abb. 10 Strom- Spannungscharakteristik der Meßzelle ($\lambda = 2120 \text{ \AA}$)

strom ist abzuschätzen.

Tabelle 1: Einfluß der Reflexion und der Absorption
auf den Photostrom

a) abhängig von der Energie E_{Qu} der einfallenden Lichtquanten
bei konstanter Schichtdicke $d = 100 \text{ \AA}$

$E_{Qu} \text{ [eV]}$	Reflexion $R \text{ [\%]}$	Absorptions- koeffizient $\alpha [\text{cm}^{-1}]$	$(1-R) (1-e^{-\alpha d}) = \frac{n_{abs.}}{n_{einf.}}$
5	38,5	$7,5 \times 10^5$	0,325
6	31	7,0 "	0,347
7	20,5	5,9 "	0,356

b) abhängig von der Schichtdicke d bei konstanter Energie E_{Qu}
der einfallenden Lichtquanten ($E_{Qu} = 7 \text{ eV}$)

Film-Nr.	$d [\text{\AA}]$	$(1-R) (1-e^{-\alpha d}) = \frac{n_{abs.}}{n_{einf.}}$
10	83,3	0,37
8	94	0,38
9	148	0,46

$n_{abs.}$ = Zahl der absorbierten Lichtquanten

$n_{einf.}$ = Zahl der einfallenden Lichtquanten.

Da das reflektierte Licht in der kugelförmigen Meßzelle zum größten Teil jedoch auch absorbiert wird, stellen die oben angegebenen Werte Grenzwerte dar.

Die Abschätzung ergibt, daß die Änderung der absorbierten Intensität, in dem in dieser Arbeit verwendeten Energiebereich der Lichtquanten, keinen wesentlichen Einfluß auf den Photostrom hat.

2.2.5 Die raumladungsbegrenzte Diode

Bei den Systemen Ni/CO und Cu/CO verwendet man mit Erfolg als Glühkathode einen Wolframdraht ($\varnothing = 0,1 \text{ mm}$), der auf Weißglut gehalten wird³⁹⁾⁴⁰⁾⁶¹⁾. Untersucht man in gleicher Weise das Palladium-Wasserstoff-System, so zeigt sich, daß der Diodensättigungsstrom bei Zugabe von Wasserstoff nicht konstant bleibt (Abb. 11). Das bedeutet, daß sich bei zunehmendem Druck in der Gasphase der Glühfaden abkühlt. Die Kurven sind nicht mehr parallel, so daß man aus der Kurvenschar keine Änderung des Austrittspotentials entnehmen kann. Das gilt nicht nur für den Raumladungsbereich, sondern ebenso beim Anlaufstrom, der nach Eberhagen⁴¹⁾ multiplikativ von der Sättigungsstromstärke abhängt. Weiter wird festgestellt, daß der heiße Wolframfaden ab einem Druck von ca. 5×10^{-7} Torr merklich pumpt, so daß sich kein Gleichgewicht Adsorptionsphase - Gasphase einstellen kann. Bei diesen Drucken ändert sich außerdem der Filmwiderstand irreversibel beim Betreiben der Wolfram-Kathode.

Zunächst wird versucht, durch Regeln der Kathodenheizung den Sättigungsstrom konstant zu halten. Das gelingt, und die Kennlinien werden parallel; der Pumpeffekt und die Widerstandsbeeinflussung bleiben jedoch erhalten.

Aus diesem Grunde werden Untersuchungen mit Kathodenmaterialien mit niedrigerem Austrittspotential (thorisiertes Wolfram und thorisiertes Iridium) angestellt. Durch das niedrigere Austrittspotential braucht die Kathodentemperatur, bei gleicher Emission, nicht so hoch zu sein. Es genügt Rotglut, um einen Sättigungsstrom von 8 bis $9 \times 10^{-7} \text{ A}$ zu erreichen. Wegen der geringeren Temperatur der Glühkathode ist das Pumpen kaum mehr merklich (nur im 10^{-4} Torr Bereich zeigt sich eine geringe Abnahme des Sättigungsstromes, der dann auf den ursprünglichen Wert nachgeregelt wird). Zugleich ist der Filmwiderstand vor und nach Betreiben der Diode derselbe. Weiter findet der Temperaturausgleich nach dem Einschalten (das sog. Einbrennen) in wesentlich kürzerer Zeit statt (Wolfram 20 - 25 Minuten, thor. Iridium ~ 10 Minuten).



Abb. 11 Diodenkennlinien im Pd/H₂-System
(Glühkathode: Wolfram)

Bei den Messungen wird thoriertes Iridium als Glühkathodenmaterial verwendet. Die Diodenkennlinien sind parallel, ein Fehler macht sich erst bei "hohen Drucken" bemerkbar und kann durch Nachregeln behoben werden, wenn man jeweils die ganze Kennlinie aufnimmt, was sich für die Fehlerabschätzung als sehr nützlich erweist.

2.3 Versuchsdurchführung

2.3.1 Das Erzeugen des Ultrahochvakuums

Das für die Messung erforderliche UHV wird durch Evakuieren der Apparatur bei 650 - 680 K erreicht. Während des ganzen Ausheizzyklus wird die Kathode der Diode so beheizt, daß sie auf einer etwas höheren Temperatur ist als während des Versuches. So vermeidet man den sonst üblichen Druckstoß beim Einschalten. Wichtig ist, daß die Metallteile des Ionisationsmanometers wie auch die Aufdampfwendel mehrmals durch Glühen gereinigt werden; dabei sind die Kühlfallen eingekühlt. Werden diese ausgeheizt, so wird das Kugelschliffventil VK2 geschlossen gehalten.

Ist die Palladiumwendel neu, so muß zunächst im Vorfilmkolben (VFK in Abb. 1) ein erster Film abgedampft werden (Druck möglichst $< 5 \times 10^{-10}$ Torr), um das Palladium von Verunreinigungen zu säubern. Ist der Vorfilm abgedampft, wird die Apparatur belüftet, der Kolben abgeschmolzen, die Wendel umgepunktet und dann erneut evakuiert.

Beträgt der Druck bei heißer Apparatur ca. 3×10^{-7} Torr, so erreicht man beim Abkühlen sicher 2×10^{-10} Torr. Der bei geschlossenen Ventilen mit dem Ionisationsmanometer (Emission 0,1 mA) gemessene Druck bleibt bei intakter Apparatur über längere Zeit in diesem Bereich. Dabei ist darauf zu achten, daß die Palladiumwendel in diesem Druckbereich gerade noch nicht glüht (I_w ca. 2,5 A), da sonst Material abdampft.

2.3.2 Das Aufdampfen und Tempern der Filme

Soll ein Film aufgedampft werden, so muß der Meßteil der Apparatur bei Zimmertemperatur und glühender Kathode sowie beheizter Wendel einen Druck $< 3 \times 10^{-10}$ Torr aufweisen.

Man kühlt nun die Zelle mit flüssigem Stickstoff ein, wobei der Druck noch etwas absinkt, und erhöht den Strom durch die Aufdampfwendel, bis Palladium zu verdampfen beginnt. Das Aufwachsen des Filmes wird über ein Röhrenvoltmeter RV 20 (Firma Grundig) und eine Einknopfmeßbrücke (Firma Siemens) verfolgt. Die Aufdampfgeschwindigkeit beträgt $30 \text{ \AA}$ pro Minute, mit Ausnahme eines Filmes, der mit $8 \text{ \AA}$ pro Minute aufwächst. Es wird jeweils bis zu einem Widerstand von $100 - 130 \text{ \Omega}$ aufgedampft, entsprechend einer Schichtdicke von $80 - 130 \text{ \AA}$. Während des Aufdampfens und Temperns ist die Glühkathode in Betrieb.

Anschließend wird die Meßzelle entkühlt und der dabei auftretende Druckstoß registriert. Ist dieser $< 1 \times 10^{-9}$ Torr, so ist der Film (wie sich aus den Meßdaten ergibt) sauber. Jetzt wird die Zelle auf 373 K aufgeheizt und der Film 1 Stunde getempert. Während des Aufheizens steigt der Druck kurzzeitig auf Werte um 5×10^{-9} Torr, sinkt jedoch während des Temperns unter 1×10^{-9} Torr ab. Der Film ist ausgetempert, wenn der Widerstand sich zeitlich nicht mehr verändert. Sinkt nach dem Tempern die Filmtemperatur wieder ab, so ergibt sich in der Zelle ein Druck in derselben Größe wie vor dem Aufheizen.

2.3.3 Das Messen des reinen Filmes

Nach dem Tempern wird die Zelle auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht, entweder 77 K oder 273 K . Hat sich die jeweilige Temperatur eingestellt, so wird zunächst der Filmwiderstand nach 2.1.3 auf dem Schreiber registriert. Anschließend wird für die photoelektrische Messung umgesteckt, d.h. die Platinfolien werden mit dem negativen Pol der Batterie, die nicht beheizte Kathode und die Wendel über das Elektrometer mit dem positiven Pol verbunden. Nun werden für die verschiedenen Wellenlängen der Multiplierstrom (als Maß der Lichtintensität)

und der Photostrom gemessen. Anschließend, nach dem Einbrennen, wird die Strom-Spannungskurve der Diode aufgenommen. Dazu ist die Schaltung in die der Abb. 4 zu ändern. Beim reinen Film wird zunächst mit Hilfe des Kathodenheizstromes der gewünschte Sättigungsstrom eingestellt und der Temperatúrausgleich abgewartet. Nun wird schrittweise die Diodenkennlinie aufgenommen von 10 Volt (ca. 9×10^{-7} A) bis 1 Volt (ca. 2×10^{-9} A). Nach dem Durchmessen wird zur Kontrolle der Sättigungsstrom nochmals überprüft. Jetzt wird der Filmwiderstand erneut gemessen, um zu sehen, ob der Betrieb der Diode eine Änderung bewirkte (siehe 2.2.5). Der Druck wird abgelesen und auf dem Schreiberpapier notiert. Dann wird das Quecksilberstandventil V 6 geschlossen, und es kann die erste Zugabe erfolgen.

2.3.4 Die Gaszugaben

Die Gaszugaben werden mit den Pipetten P1 (V1 - V3), P2 (V3 - V5) und P3 (V1 - V5) ausgeführt. Bei 273 K werden diese aus den Zugabekolben mit Drucken von 2 bis 5×10^{-2} Torr gefüllt, bei 77 K im selben Belegungsbereich mit einem vergleichbaren Druck, bei weiteren Zugaben mit Drucken in der Größe von $2,5 \times 10^{-1}$ Torr. Die Filme werden jeweils bis zu einem Gleichgewichtsdruck von 5 bis 8×10^{-4} Torr mit Wasserstoff belegt.

Bei jedem Belegungsschritt wird während der Zugabe die Kinetik der Ad- bzw. Absorption mit Hilfe der Widerstandsänderung aufgenommen (Papiervorschub 500 mm/min.). Dann wird der Filmwiderstand durch Abgleich bestimmt, der Photostrom bei den verschiedenen Wellenlängen gemessen, die Diodenkennlinie aufgenommen, und schließlich der Druck in der Gasphase abgelesen. Das Ionisationsmanometer wird während des Versuches mit 0,1 mA Emission betrieben. Es ist mit dem Kugelschliffventil VK3 von der Meßzelle abgetrennt und wird nur kurzzeitig mit dieser verbunden, bis sich der Druck ausgeglichen hat. Abschließend wird der Widerstand des Filmes noch einmal kontrolliert. Die Pipette wird für die nächste Gaszugabe erneut gefüllt.

Um die Meßzeit nicht zu lang werden zu lassen (26 Stunden bei

vierzig Zugaben), werden bei der Reproduktion nur der Widerstand und der Druck jedesmal gemessen. Die Messungen mit der raumladungsbegrenzten Diode und die photoelektrischen Messungen erfolgen in dem Bereich, in dem sich kaum eine Änderung des Austrittspotentials ergibt, in weiteren Abständen.

Nach der letzten Zugabe wird die Gasphase abgepumpt und dabei die Änderung des Filmwiderstandes auf dem Kompensationsschreiber registriert.

2.3.5 Das Bestimmen der Filmdicke

Der Palladiumfilm wird mit wenig Königswasser aus der Zelle gelöst. Mit dem photometrischen Verfahren nach Baiulescu, Dănet und Papagheorghe⁴²⁾ wird der Palladiumgehalt bestimmt und daraus die mittlere Filmdicke berechnet. Das Verfahren ist in der Arbeit von H. Betz⁴³⁾ näher beschrieben.

3. Darstellung charakteristischer Meßergebnisse

Die Daten aus der photoelektrischen Messung werden nach der Fowlerschen Theorie⁴⁴⁾ ausgewertet und entsprechend der linearen Näherung aufgetragen:

$$\sqrt{\frac{n_{el}}{n_{qu}}} = \sqrt{\frac{M}{2 k^2}} (h\nu - e\phi) \quad (3.1)$$

wobei n_{el}/n_{qu} die Zahl der Photoelektronen pro einfallendes Lichtquant, k die Boltzmannkonstante, M eine die Reflexion und Absorption des Lichtes sowie die Wechselwirkung der durch das Licht angeregten Elektronen mit dem Metall berücksichtigende "Mengenkonstante", h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Lichtfrequenz und ϕ das Elektronenaustrittspotential für $T = 0 \text{ K}$ bedeuten.

Solche Fowlergeraden sind für verschiedene Zugaben in Abb. 12 als Beispiel wiedergegeben. Man kann aus ihrem Abszissenabschnitt das Austrittspotential ϕ und aus ihrer Steigung die Mengenkonstante M als charakteristische Werte entnehmen.

Die Änderung des Austrittspotentials mit der Belegung erhält man auch aus der Verschiebung der Kennlinie der raumladungsbegrenzten Diode. In der Abb. 13 sind Beispiele für gemessene Kennlinien aufgezeichnet.

Die gemessenen Drucke sind u. U. nicht die exakten Gleichgewichtsdrucke, da aus meßtechnischen Gründen die sehr langsam vor sich gehende Gleichgewichtseinstellung nicht in jedem Fall ganz abgewartet werden kann. Der Unterschied zum wahren Gleichgewichtsdruck ist jedoch, wie sich aus 4.1.2.5 ergibt, vernachlässigbar gering.

3.1 Die Meßtemperatur 273 K

Aus den bei den einzelnen Belegungen erhaltenen Meßwerten ergeben sich die typischen Kurven, die in den Abb. 14 und 15

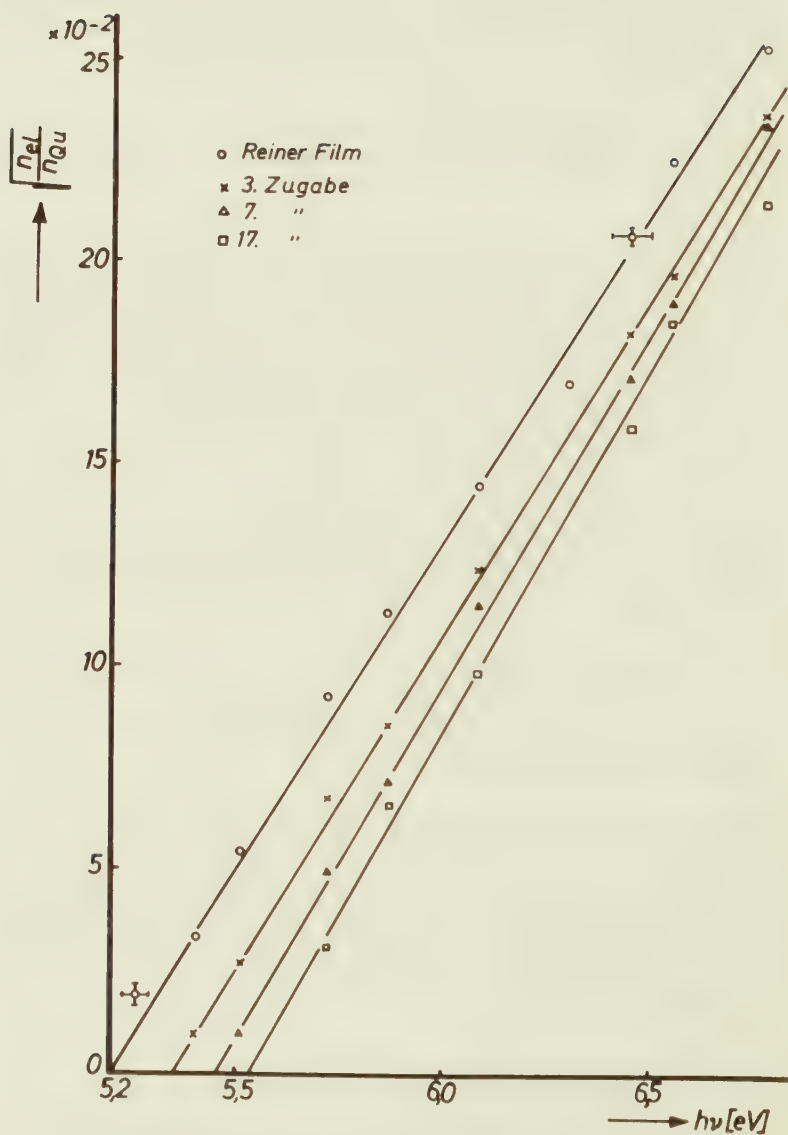


Abb. 12 Fowlergeraden für die Messung am Film Nr. 10

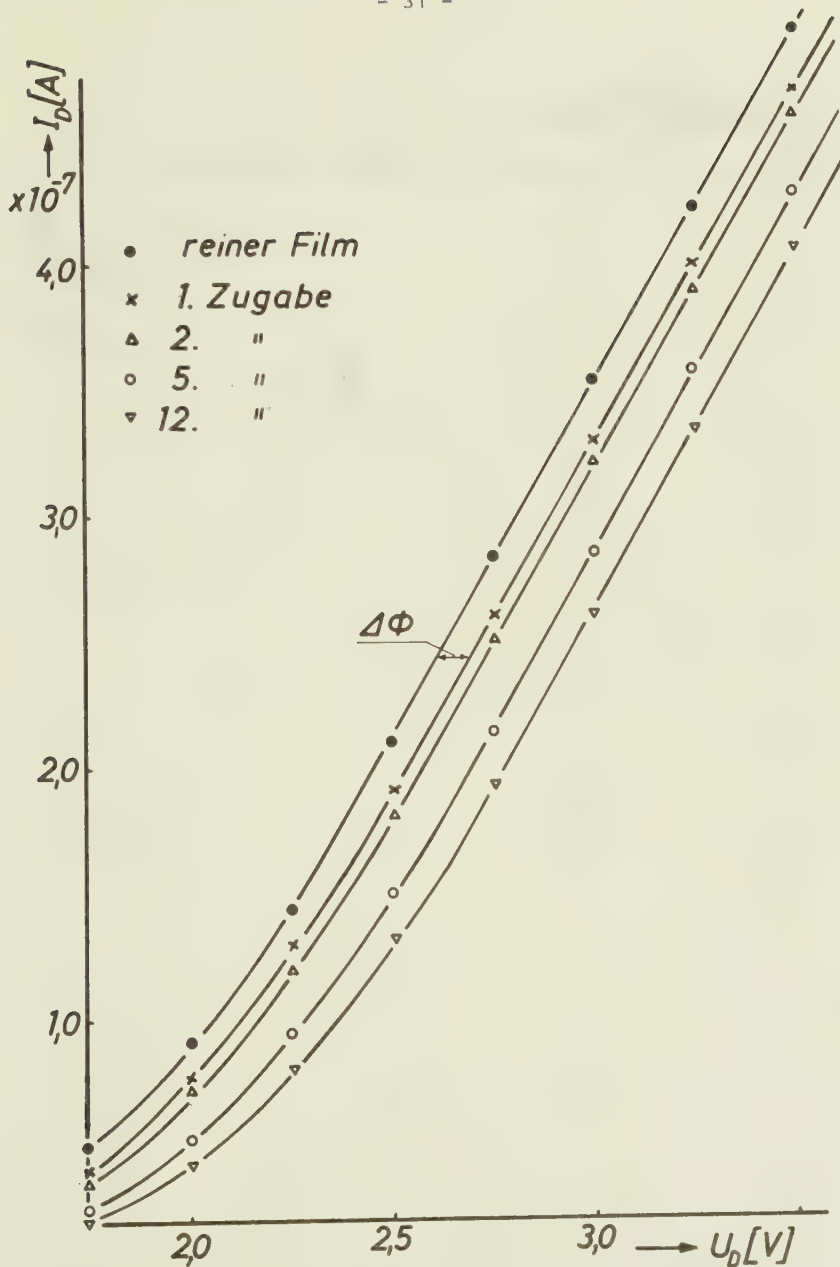


Abb. 13 Diodenkennlinien (Glühkathode:thoriertes Iridium)

Film Nr. 10

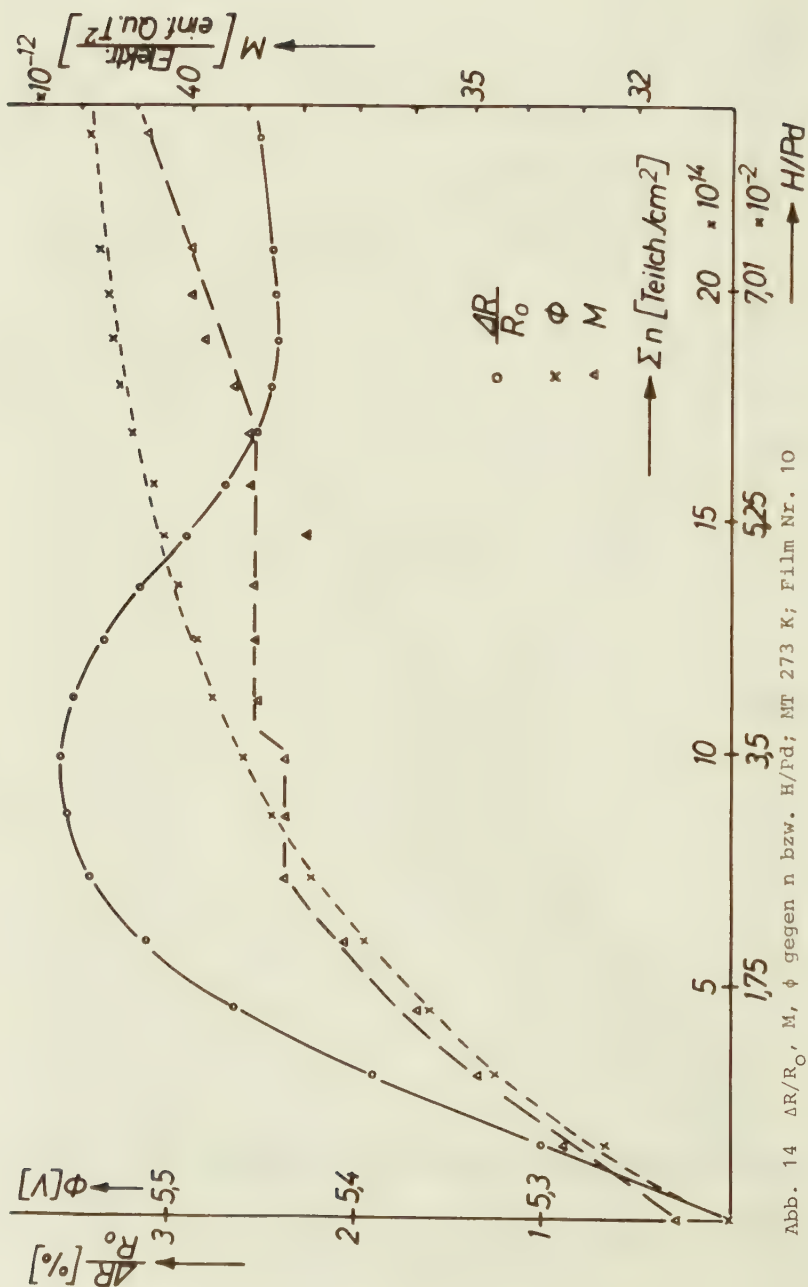


Abb. 14 $\Delta R/R_0$, M , ϕ gegen n bzw. H/Pd ; NT 273 K; Film Nr. 10

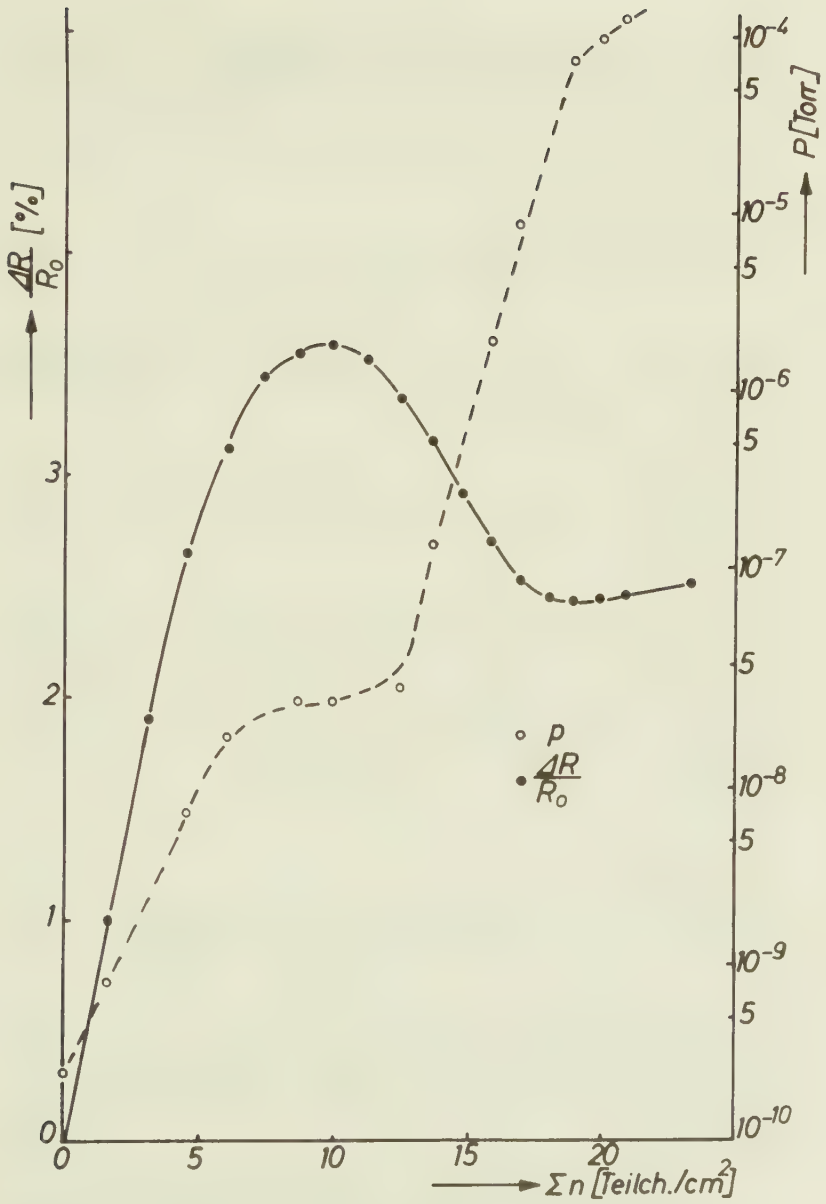


Abb. 15 $\Delta R/R_0$ und p gegen n ; MT 273 K; Film Nr. 10

für einen $83,3 \text{ \AA}$ dicken Palladiumfilm wiedergegeben sind. Sie zeigen die Belegungsabhängigkeit von Widerstand ($\Delta R/R_0$), Austrittspotential (ϕ), Mengenkonzstante (M) und Druck (p).

Aus der Widerstandskurve kann man drei Bereiche entnehmen

- a) bis zum Maximum
- b) zwischen Maximum und Minimum
- c) nach dem Minimum.

Dieser Verlauf wurde schon von Schumicki⁴⁵⁾ für Palladium gefunden und ist auch ganz ähnlich dem von verschiedenen Autoren 39)46) für Nickel angegebenen.

Für das Austrittspotential ϕ findet man eine stetige Zunahme mit steigender Wasserstoffbelegung. Die größte Änderung tritt bis zum Widerstandsmaximum auf (ca. 70 %).

Die Mengenkonzstante (der präexponentielle Faktor) in der Fowlertheorie zeigt bei geringen Belegungen zunächst einen starken Anstieg, ändert sich dann nur wenig, um in der Nähe des Widerstandsminimums nochmals stärker anzusteigen. Die Abb. 15 zeigt den in Stickstoffäquivalenten gemessenen Druck des Wasserstoffs in der Gasphase über der Belegung.

3.2 Meßtemperatur 77 K

Die den Abb. 14 und 15 entsprechenden Auftragungen für die bei 77 K erhaltenen Ergebnisse zeigen die Abb. 16 und 17.

Aus der Widerstandskurve kann man außer den mit Abb. 14 übereinstimmenden Bereichen bei zunehmender Belegung einen weiten Bereich einer starken Widerstandszunahme und nach Durchlaufen eines zweiten Widerstandsmaximums eine Widerstandsabnahme beobachten.

Das Austrittspotential des Filmes ändert sich zunächst stark mit zunehmender Wasserstoffbelegung (wie bei 273 K), während

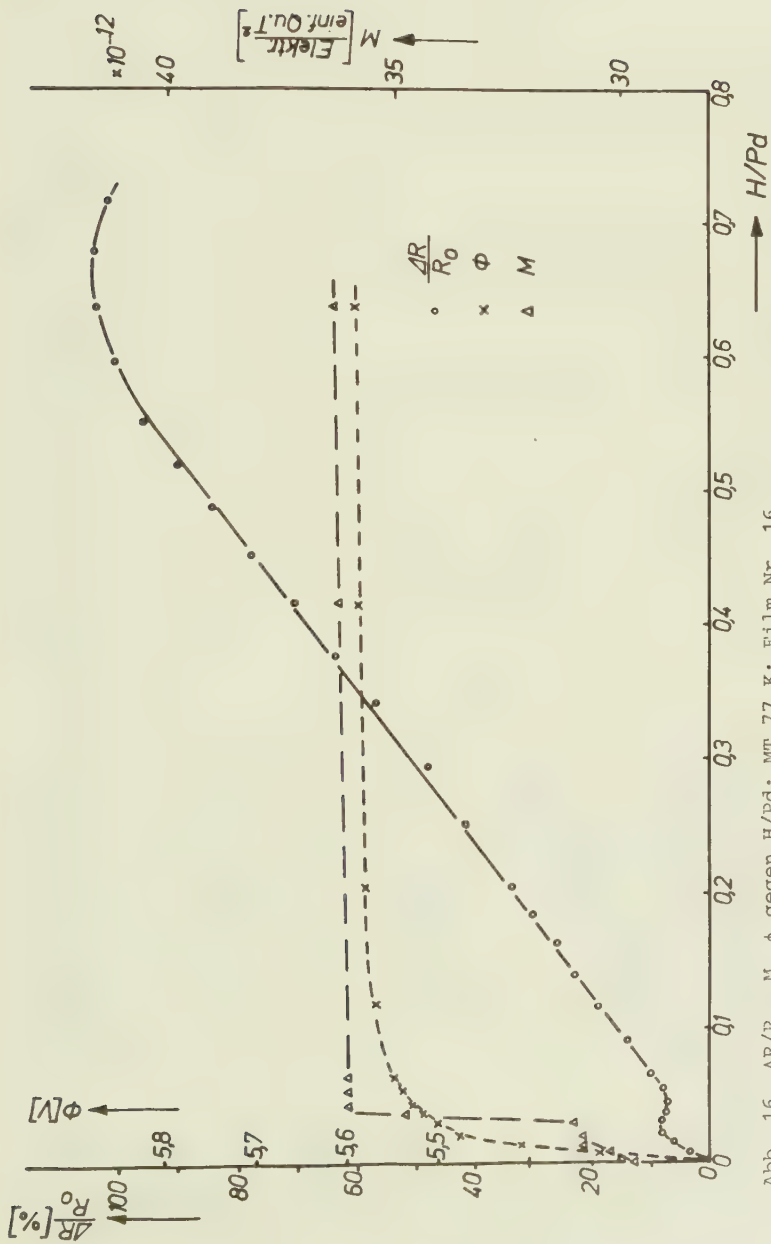


Abb. 16 $\Delta R/R_0$, M , ϕ gegen H/Pd ; MT 77 K; Film Nr. 16

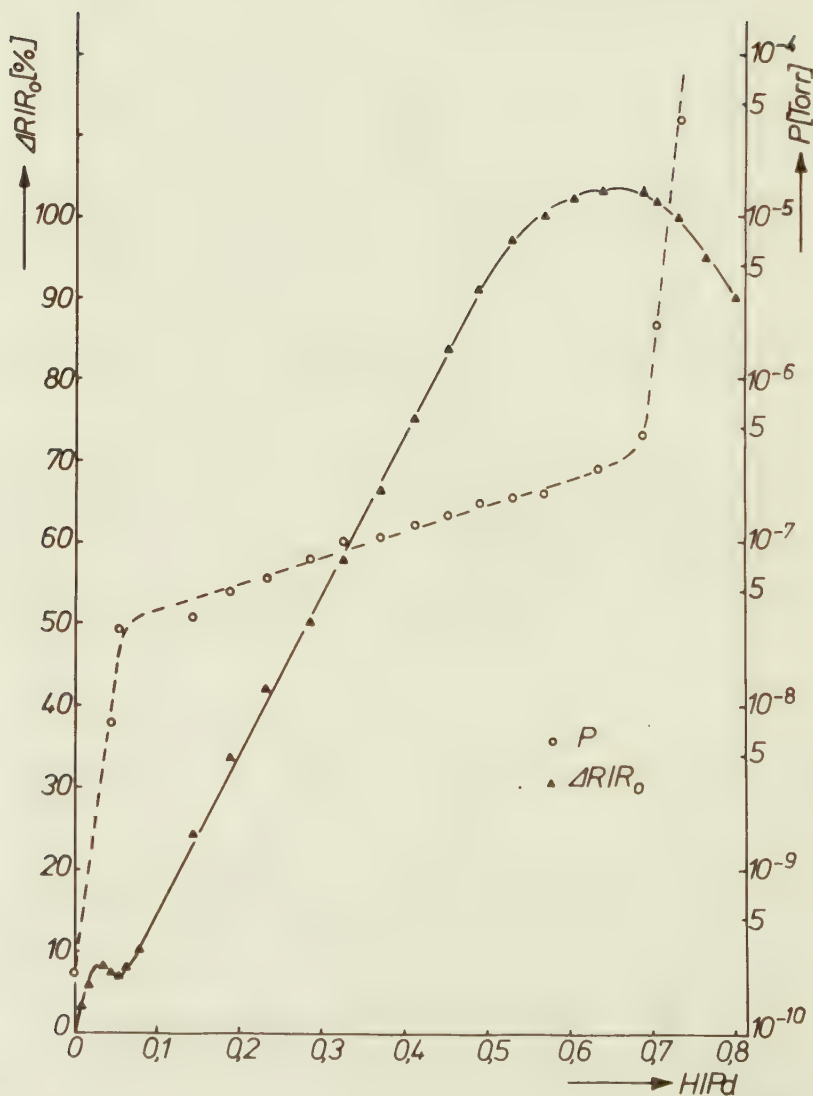


Abb. 17 $\Delta R/R_0$ und p gegen H/Pd ; MT 77 K; Film Nr. 17

des linearen Bereiches der Widerstandsänderung jedoch kaum mehr.

Die Mengenkonstante nimmt zu bei Belegungen bis zum Widerstandsminimum, sie ändert sich aber bei weiteren Wasserstoffzugaben nur noch geringfügig.

Die Mengenkonstante und das Austrittspotential können nach dem zweiten Widerstandsmaximum nicht mehr bestimmt werden, da der Druck sehr schnell in einen Bereich ansteigt, in dem Stoßionisation auftritt.

Der Druck (Abb. 17) weist deutlich drei Bereiche auf. Eine Feinstruktur des Verlaufes bei niedrigen Belegungen ist nicht eindeutig festzulegen.

Die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufes im Bereich niedriger H/Pd -Werte legt die Vermutung nahe, daß die dort beobachteten Effekte den bei 273 K gemessenen entsprechen. Deshalb sind in der Abb. 18 die Meßkurven dieses Bereiches noch einmal vergrößert dargestellt.

3.3 Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

Die Messungen werden bei jeder Meßtemperatur mehrmals reproduziert. Dabei wird versucht, die Aufdampf- und Meßbedingungen möglichst konstant zu halten. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der einzelnen Ergebnisse, was sich aus den Auftragsungen (Abb. 21, 38, 40), in denen die normierten Meßdaten der unterschiedlichen Filme dargestellt sind, ersehen läßt. In einem Fall (Film Nr. 8) wird der Einfluß geänderter Herstellungsbedingungen auf die Meßergebnisse untersucht (beachte 4.1.2.1).

3.4 Die Fehlerabschätzung

a) Das mit der photoelektrischen Messung bestimmte Austrittspotentials ist sehr genau als Abszissenwert bei der Fowler-

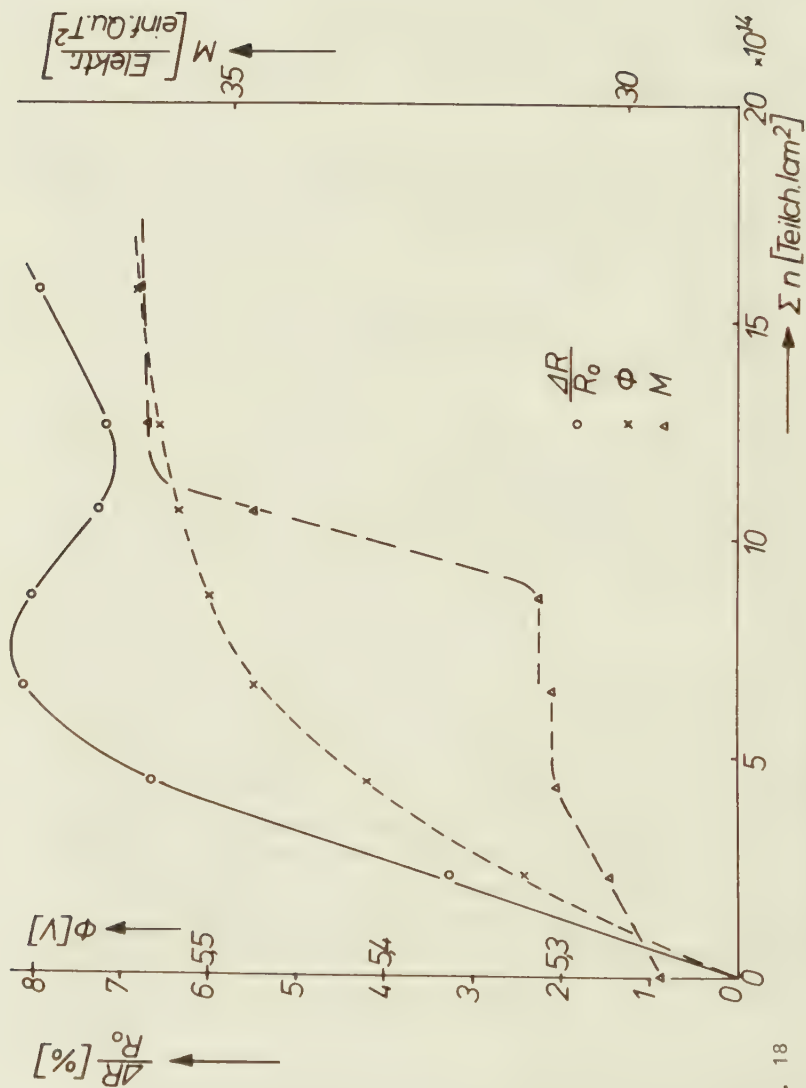


Abb. 18

$\Delta R/R_0$, N , ϕ gegen n für niedrige Belegung; MT 77 K; Film Nr. 16

auftragung zu entnehmen. Es ist zu bemerken, daß der Fehler für zunehmende Belegung größer wird, denn die Anzahl der Meßpunkte, aus der die Gerade sich ergibt, nimmt ab, weil die Grenzwellenlänge sich zu höherer Energie verschiebt.

$$\phi \text{ Reiner Film} = 5,20 \pm 0,005 \text{ V}$$

$$\phi \text{ n-te Zugabe} = 5,5 \pm 0,01 \text{ V}$$

b) Die Genauigkeit der mit der raumladungsbegrenzten Diode gemessenen Änderung des Austrittspotentials, ist durch die Konstanz des Sättigungsstromes bestimmt, wie in 2.2.4 ausgeführt ist. Dieser und damit $\Delta\phi$ ist durch Kontrolle auf 5 bis 10 % genau einzuhalten.

c) Bei der Fehlerabschätzung der Mengenkonstanten ist folgendes zu beachten: Für den Absolutwert ist eine Absoluteichung des einfallenden Lichtstromes notwendig. Der Multiplier wird mit der Quantenausbeute von Sachtler³⁷⁾ geeicht. Die so ermittelte Mengenkonstante liegt in der richtigen Größenordnung. Die relative Änderung der Mengenkonstanten ist dagegen wesentlich genauer. Der Fehler beträgt 3 bis 5 %.

d) Der Fehler bei der Druckmessung hängt vom Zeitpunkt der Messung ab, nämlich, ob sich das Gleichgewicht Gasphase - Adsorptionsphase ganz eingestellt hat. Für die vorliegende Untersuchung ist aber das exakte Einstellen des Gleichgewichtsdruckes nicht entscheidend, weil das Augenmerk besonders auf den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Adsorptionseffekten gelegt wird. Ein Abwarten der völligen Gleichgewichtseinstellung hätte zu Versuchszeiten geführt, die aus der Sicht der UHV-Technik nicht vertretbar sind.

e) Der Filmwiderstand läßt sich sehr genau bestimmen, die im wesentlichen interessierenden Widerstandsänderungen sind auf 0,01 % genau.

f) Die mittlere Schichtdicke ergibt sich bei wiederholtem Analysieren auf 5 % genau.

4. Auswertung und Diskussion

In die Diskussion werden nur saubere Filme einbezogen, das sind solche, bei denen der Druckstoß beim Entkühlen 1×10^{-9} Torr nicht überschritten hat.

4.1 Die Meßtemperatur 273 K

4.1.1 Der unbelegte Palladiumfilm

Für die reinen Palladiumfilme findet man in der vorliegenden Arbeit für das Austrittspotential $\phi = 5,20^{+0,005}$ V. Dieser Wert stimmt sehr genau mit dem von Sachtler⁴⁷⁾⁴⁸⁾ für die Temperaturtemperatur von 373 K bzw. 383 K und eine Schichtdicke von ca. 100 Å angegebenen überein.

Daß die älteren Arbeiten von Suhrmann et al.⁴⁹⁾ und Spicer et al.³⁸⁾ einen höheren Wert (5,4 V bzw. 5,5 V) anführen, mag seinen Grund in nicht ganz so guten Vakuumbedingungen bei der Filmherstellung haben.

Die Mengenkonstante M_0 der getemperten, unbelegten Filme ist in der Tabelle 2 angegeben, und zwar auf die Zahl der einfallenden Lichtquanten bezogen.

Tabelle 2: Die Mengenkonstante M_0 vor der Belegung

Film Nr.	Schichtdicke $d[\text{Å}]$	$M_0 \left[\frac{\text{Elektronen}}{\text{einfall. Quanten} \times T^2} \right]$
4	110	$25,3 \times 10^{-12}$
5	85	35,5 "
7	91	30,0 "
8	94,4	30,5 "
9	148	30,4 "
10	83,3	31,2 "

Man kann daraus entnehmen, daß die photoelektrischen Eigen-

schaften der Filme gut reproduzierbar sind.

Für den spezifischen Widerstand von kompaktem Palladium bei 273 K gibt Kohlrausch⁵⁰⁾ $9,8 \mu\Omega \text{ cm}$ an. Der bei den Filmen dieser Arbeit erhaltene spezifische Widerstand ist:

$$\rho = 62 \pm 12 \mu\Omega \text{ cm}$$

Die Variation ist aus der maximalen Abweichung vom Mittelwert für alle gemessenen Filme erhalten. Sie enthält auch die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes (siehe auch 4.2.1.1), die wegen des nur sehr kleinen Schichtdickenbereiches zwischen $84 \text{ \AA}$ und $148 \text{ \AA}$ nicht näher diskutiert werden kann.

Die Berechnung von ρ aus R_0 erfolgt nach Wenzel⁵¹⁾.

$$\rho = R_0 \cdot d \cdot F = - R_0 \cdot d \frac{\pi}{\ln(\tg \gamma/2)} ; \quad (4.1)$$

Dabei bedeutet $R_0 [\Omega]$ den Filmwiderstand vor dem Belegen, d [cm] die Schichtdicke, F den Geometriefaktor und γ den Winkel Mittelpunkt der Platinfolie - Mittelpunkt der Zelle - Folienrand.

Aus den Daten von Schumicki⁴⁵⁾ findet man ($T = 295 \text{ K}$)

$\rho = 55 \mu\Omega \text{ cm}$ (Dabei wird der Geometriefaktor $F = 1,2$ angenommen; das ist der Wert von Richter⁵²⁾, der eine ähnliche Zelle wie Schumicki verwendet hat).

4.1.2 Der belegte Palladiumfilm

Um zu klären, ob sich in den Kurven der Abb. 14 und 15 besondere Zustände des Wasserstoffs abzeichnen, werden die Meßkurven, abhängig von der Belegung, einzeln diskutiert.

4.1.2.1 Der Verlauf der Widerstandsänderung

Aus der Abb. 14 erkennt man, daß für kleine Belegungen n die Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ des Filmes angenähert proportional zu n ist. Dies gilt bis zu einer Wasserstoffbelegung von ca. 3×10^{14} Molekeln H_2/cm^2 . Nimmt die Belegung weiter zu, so schwächt sich die Widerstandszunahme ab und geht durch ein Maximum. Die maximale Änderung beträgt ca. 3 %. An das Maximum schließt sich bei weiterer Zugabe von Wasserstoff ein Bereich der Widerstandsabnahme an bis zu einem Minimum im Kurvenverlauf. Die Belegung am Minimum ist doppelt so groß wie die am Widerstandsmaximum. Gibt man weiter Wasserstoff zu, so wächst der Filmwiderstand wieder an, jedoch ist diese Änderung gering, verglichen mit der in den anderen Bereichen.

Charakteristisch am Verlauf der Widerstandsänderung sind das Maximum und das Minimum. Da beim Palladium bei Zugabe von Wasserstoff sowohl an der Oberfläche eine Adsorption als auch im Volumen eine Absorption möglich sind, wird untersucht, ob diese ausgezeichneten Punkte oberflächen- oder volumenspezifisch sind.

Dazu bedient man sich der Auftragung der Belegung bei den charakteristischen Punkten, ausgedrückt als n (n = Anzahl der zugegebenen Teilchen je cm^2 geometrischer Oberfläche) bzw. als Verhältnis H/Pd (H/Pd = Anzahl der Wasserstoffatome pro cm^2 geometrischer Oberfläche dividiert durch die Zahl der Palladiumatome unter $1 cm^2$ geometrischer Oberfläche) über der Schichtdicke.

Für das Maximum und Minimum des Filmwiderstandes sind die Werte n bzw. H/Pd in der Tabelle 3 aufgeführt und in den Abb. 19 und 20 als Funktion der Schichtdicke aufgetragen.

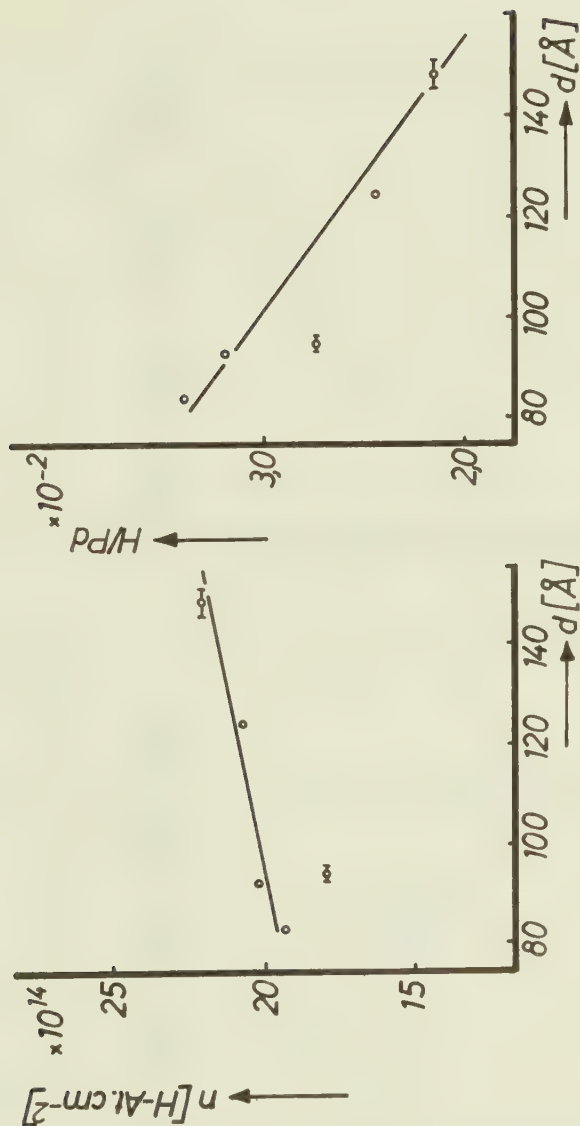


Abb. 19 Die Lage des Widerstandsmaximums:
Belegung n bzw. H/Pd gegen die Schichtdicke

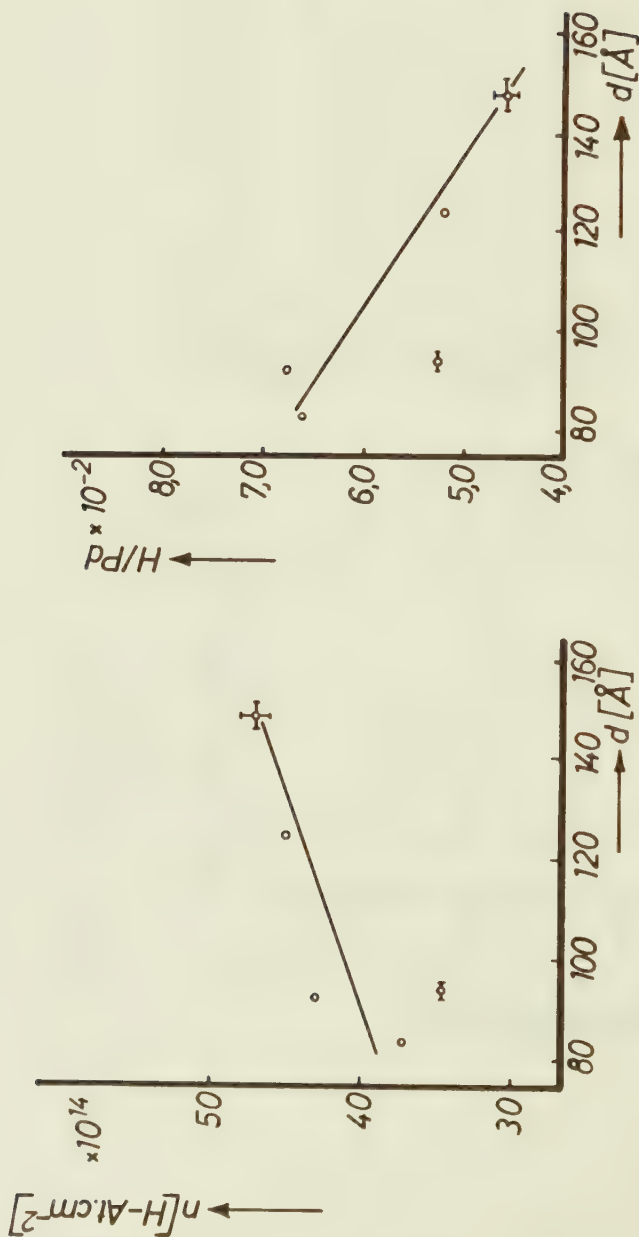


Abb. 20 Die Lage des Widerstandsminimums:

Belegung n bzw. H/Pd gegen die Schichtdicke

Tabelle 3: Die Lage des Maximums und des Minimums des Widerstandes der belegten Filme bezogen auf die Belegung n bzw. auf das H/Pd-Verhältnis

Film-Nr.	$d[\text{\AA}]$	$(\Delta R/R_0)_{\max}$		$(\Delta R/R_0)_{\min}$	
		$n \left[\frac{\text{H-Atome}}{\text{Cm}^2} \right]$	H/Pd	$n \left[\frac{\text{H-Atome}}{\text{Cm}^2} \right]$	H/Pd
10	83,3	$19,4 \times 10^{14}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$37,8 \times 10^{14}$	$6,6 \times 10^{-2}$
19	92,6	20,3 "	3,2 "	43,1 "	6,8 "
8	94,4	18,0 "	2,75 "	34,6 "	5,3 "
20	124,2	20,8 "	2,46 "	45,0 "	5,3 "
9	148	22,0 "	2,16 "	47,0 "	4,6 "

Nur der langsam aufgedampfte Film Nr. 8 zeigt eine größere Abweichung vom Verhalten der übrigen Filme. Das ist damit zu erklären, daß er eine geringere Rauigkeit als die anderen besitzt.

Bezieht man die Werte des Filmes Nr. 8 nicht mit ein, so ergeben sich als Variation der Lage dieser ausgezeichneten Punkte der Widerstandsänderung die in der Tabelle 4 angegebenen Werte.

Tabelle 4: Variation der Lage der charakteristischen Punkte der Widerstandskurve im Schichtdickenbereich von 83 bis 148 $\text{\AA}$

	$\frac{\Delta n}{n} [\%]$	$\frac{\Delta (H/Pd)}{H/Pd} [\%]$
$(\Delta R/R_0)_{\max}$	$\pm 12,5$	$\pm 44,6$
$(\Delta R/R_0)_{\min}$	$\pm 25,4$	$\pm 36,4$

Es wird aus Tabelle 4 deutlich, daß die Schwankung der Lage der charakteristischen Punkte der Widerstandskurve auf die Belegung bezogen kleiner ist als auf das Wasserstoff-Palladium-

- Verhältnis bezogen. Das wird noch deutlicher, wenn man die zugegebene Menge nicht auf die geometrische sondern auf die um den Rauigkeitsfaktor größere "wahre" Oberfläche bezieht. Fouad⁵³⁾ und Escherich⁵⁴⁾ zeigen nämlich an Nickelfilmen, die sich strukturell ganz ähnlich wie Palladiumfilme verhalten, daß der Rauigkeitsfaktor in dem betrachteten Schichtdickenbereich um 15 bis 20 % zunimmt. Dies entspricht gerade der beobachteten Variation. Daraus folgt, daß wenn man n auf die wahre Oberfläche bezieht, keine Variation der Lage dieser ausgezeichneten Punkte auftritt (ausgenommen die Fehlerbreite der einzelnen Messung). Auf das H/Pd-Verhältnis bezogen ist die Schwankung beträchtlich. Das macht deutlich, daß es sich bei der Aufnahme des Wasserstoffs um einen Vorgang auf der Oberfläche des Filmes, also um Adsorption, handeln muß.

Betrachtet man den gesamten Kurvenverlauf von $\Delta R/R_0$ vs n für die verschiedenen, untersuchten Filme, so beobachtet man, daß mit zunehmender Schichtdicke die Kurve flacher und zu höheren Werten von n verschoben wird. Normiert man aber die Belegung n und die Widerstandsänderung auf den Wert am Widerstandsmaximum, so fallen die Meßpunkte des Widerstandsverlaufs für sämtliche Filme gleicher Aufdampfbedingungen auf einer Kurve zusammen. Das ist in der Abb. 21 dargestellt. Santelmann⁵⁵⁾ und Reichenberger⁵⁶⁾ finden für das System Nickel - Wasserstoff, bei dem unter den Versuchsbedingungen eine Absorption auszuschließen ist, das gleiche Verhalten. Die Tatsache, daß sich die Kurven auf eine bestimmte Belegung n normieren lassen, und der Vergleich mit Nickel, stützen die oben aufgestellte Behauptung, daß es sich um einen Effekt an der Oberfläche des Filmes handeln muß. Der Verlauf der Widerstandsänderung mit einem Maximum und einem Minimum bei Zugabe von Wasserstoff ist also durch die Adsorption verursacht.

In der Abb. 21 ist die sich aus der Nordheim-Regel⁵⁷⁾ ergebende Parabel

$$\rho_1 = K (1 - x) x \quad (4.2)$$

eingezeichnet.

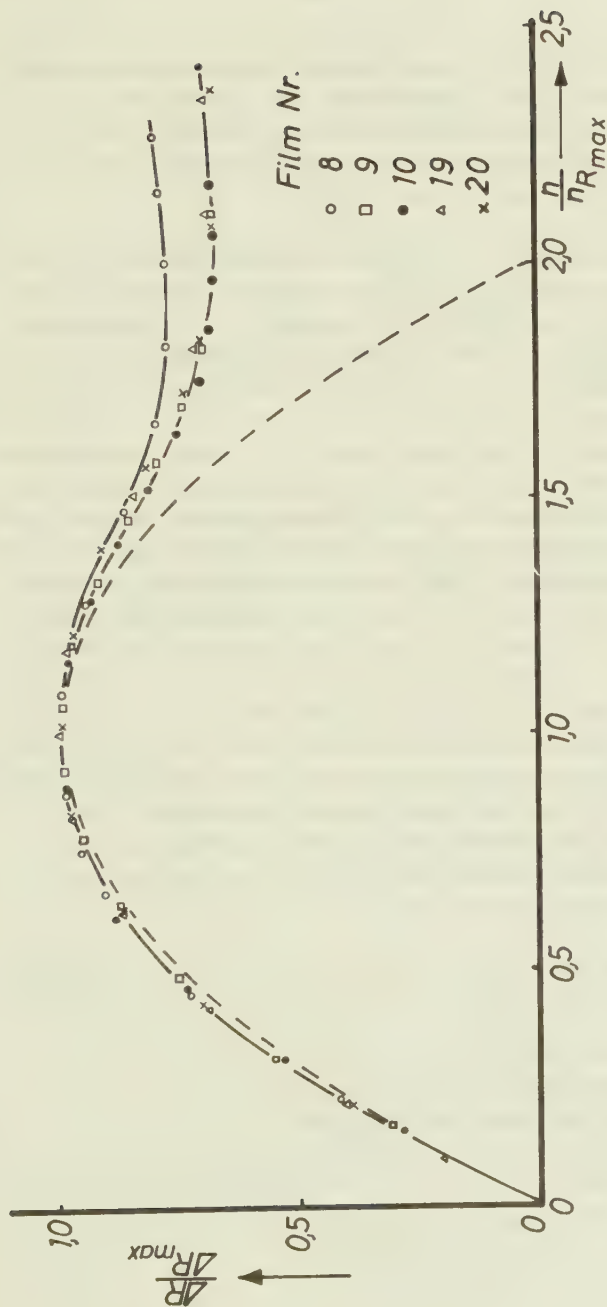


Abb. 21 Normierte Widerstandsänderung über der normierten Belegung; MT 273 K

ρ_i ist der nach der Matthiessen-Regel temperaturunabhängige Anteil des spezifischen Widerstandes, der durch Legieren bewirkt wird, K ist eine Konstante, die den Streuquerschnitt des Wirtsgitters und des Legierungspartners enthält, x ist der Atombruchteil des Legierungspartners.

Diese Nordheim-Regel ist für Substitutionsmischkristalle hergeleitet unter der Voraussetzung statistischer Verteilung der Partner auf die Gitterplätze und gleicher (in K enthaltener) Streuquerschnitte. Sie ist am besten für das System Gold - Silber erfüllt.

Aus der Tatsache, daß ein erheblicher Teil des Widerstandsverlaufs in der Abb. 21 mit der Nordheim-Regel beschrieben werden kann, deutet darauf hin, daß die adsorbierten Wasserstoffatome den Widerstand in ähnlicher Weise beeinflussen wie zulegierte Fremdatome. Bei Berücksichtigung der oben angeführten Voraussetzungen ist es jedoch nicht verwunderlich, wenn die Gleichung (4.2) nicht im ganzen Belegungsbereich erfüllt ist.

Ein Vergleich mit Palladiumlegierungen ist zusätzlich über die Anfangssteigung der Widerstandskurve möglich. Nach Wißmann⁵⁸⁾ gilt für die Änderung des spezifischen Widerstandes durch Adsorption unter der Annahme freier Elektronen, kleiner Adsorptkonzentration und als punktförmige Streuzentren wirkender adsorbierter Teilchen:

$$\Delta\rho_n = \rho_o \cdot \frac{l_o}{d} \cdot A \cdot n \quad (4.3)$$

ρ_o = spezifischer Widerstand des kompakten Materials gleicher Störstellendichte wie im Film

l_o = zugehörige mittlere freie Weglänge

A = effektiver Streuquerschnitt

d = Schichtdicke

n = Zahl der adsorbierten Teilchen pro cm^2 .

Aus (4.3) ergibt sich für die Anfangssteigung

$$\left(\frac{d(\Delta \rho_n)}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} = \rho_0 \cdot \frac{1_0}{d} \cdot A \quad (4.4)$$

$$d \cdot \left(\frac{d(\Delta \rho_n)}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} = \rho_0 \cdot 1_0 \cdot A = K \quad (4.5)$$

Aus der Gleichung (4.5) folgt, daß die mit der Schichtdicke multiplizierte Anfangssteigung der Widerstandsänderung eine Konstante sein sollte. Das ist bei den oben aufgeführten Filmen gut erfüllt.

Man erhält in dieser Arbeit für $K = (1,25 \pm 0,4) \times 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Atom H}$. Zum Vergleich sei der Wert von K aus den Messungen von Schumicki⁴⁵⁾ angegeben $K = 1,3 \times 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Atom H}$ und der Wert von K für das System Ni/H₂ nach⁵⁶⁾ $K = 1,0 \times 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Atom H}$.

Der Vergleich mit Literaturwerten für Palladiumlegierungen ist über die Änderung des spezifischen Widerstandes bezogen auf ein Atomprozent Legierungspartner möglich. Nach⁵⁹⁾ findet man:

$$\text{Pd/Cu: } \Delta \rho^+ = 1,4 \mu \Omega \text{ cm/Atom \% Cu ;}$$

$$\text{Pd/Ag: } \Delta \rho^+ = 1,25 \mu \Omega \text{ cm/Atom \% Ag.}$$

Für Palladium-Wasserstoff errechnet sich nach Daten dieser Arbeit mit

$$\Delta \rho^+ = d \cdot \left(\frac{d(\Delta \rho_n)}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} \cdot 10^{-2} \frac{N_L \cdot \rho_{\text{Pd}}}{M_{\text{Pd}}} \left[\frac{\Omega \text{ cm}}{\text{Atom \% H}} \right] \quad (4.6)$$

N_L = Lohschmidt'sche Zahl

ρ_{Pd} = Dichte von Palladium

M_{Pd} = Atomgewicht von Palladium

$$\Delta \rho^+ = 0,8 \pm 0,025 \mu\Omega \text{ cm/Atom\% H}$$

Es zeigt sich aus den gefundenen Werten, daß der Ansatz (4.3) die Widerstandsänderung des Palladiumfilms durch Wasserstoffadsorption gut beschreibt und daß die erhaltenen Werte für die Änderung des spezifischen Widerstandes $\Delta \rho^+$ pro Atomprozent Zugegebenes mit den für Palladiumlegierungen bekannten Werten vergleichbar sind.

Einen weiteren Einblick in das Geschehen am Film bei hohen Belegungen liefert die Beobachtung des Widerstandsverlaufs beim Abpumpen des Wasserstoffs, wenn die Belegung das Widerstandsminimum überschritten hat. In der Abb. 22 ist noch einmal der am Film Nr. 20 in Abhängigkeit von n gemessene Widerstand dargestellt. Die Widerstandserhöhung nach dem Minimum beträgt $\Delta R_1 = 74 \text{ m}\Omega$

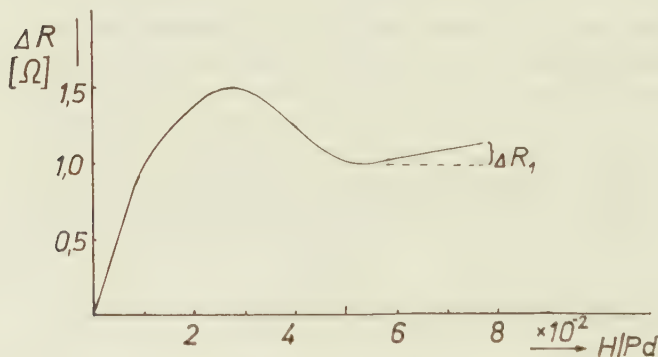


Abb. 22 Widerstandsverlauf des Filmes Nr. 20

Beim Abpumpen stellt man, wie die Abb. 23 zeigt, fest, daß der Widerstand zwar zunächst sinkt, jedoch nicht so weit, wie es beim reversiblen Durchlaufen der Kurve aus Abb. 22 zu erwarten wäre (ΔR_1). Bereits bevor der Wert des Widerstandsminimums erreicht ist (nach Abb. 23 nach $\Delta R_2 = 55 \text{ m}\Omega$), nimmt der Widerstand wieder zu, bis zu einem Wert von $\Delta R \sim 1,2 \Omega$. Daraus kann geschlossen werden, daß ein Teil des

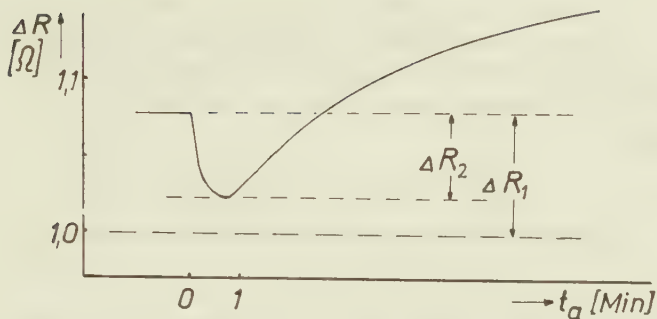


Abb. 23 Widerstandsverlauf beim Abpumpen (Film Nr. 20)

hinter dem Minimum unter Widerstandszunahme adsorbierten Wasserstoffs irreversibel gebunden ist und nicht am Gleichgewicht mit der Gasphase beteiligt ist. Ein erheblicher Teil des vor dem Widerstandsminimum unter Widerstandsabnahme aufgenommenen Wasserstoffs kann dagegen abgepumpt werden.

Diese Deutung wird gestützt durch eine Beobachtung, die Schumicki bei der Durchführung von Eluierungsversuchen macht ⁶⁰⁾. Er findet, daß ein Teil des vom Palladium aufgenommenen Wasserstoffs durch Deuterium ausgetauscht werden kann, ein anderer Teil jedoch nicht. Bei niedrigen Belegungen ist der gesamte Wasserstoff austauschbar. Ein nicht austauschbarer Anteil tritt stets nur dann auf, wenn bei der Adsorption ein Gleichgewichtsdruck von 10^{-4} Torr überschritten ist. Bei der vorliegenden Arbeit wird ein solcher Gleichgewichtsdruck erst nach dem Widerstandsminimum gefunden (vergleiche 4.1.2.5 und Abb. 15).

Nachdem gezeigt ist, daß das Widerstandsmaximum und das Widerstandsminimum ausgezeichnete Punkte im Adsorptionssystem Pd/H₂ darstellen, ist noch zu klären, welcher relativen Belegung sie zuzuordnen sind. Es empfiehlt sich, wie Wedler, Papp und Schroll ⁶¹⁾ zeigen, als monomolekulare Belegung diejenige zu definieren, bei der die differentielle Adsorptions-

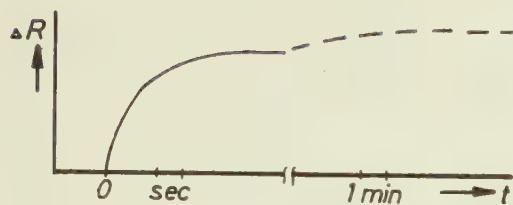
wärme steil auf kleine Werte abfällt. Beim Palladium-Wasserstoff-System ist das nach Löchner⁶²⁾ bei der Belegung des Widerstandsminimums der Fall. Aus der Tabelle 3 kann man entnehmen, daß das Widerstandsmaximum dann bei der halben Monoschicht liegt.

4.1.2.2 Die Kinetik der Widerstandsänderung bei Zugabe von Wasserstoff

Untersucht man die Kinetik der Widerstandsänderung bei Zugabe von Wasserstoff, so stellt man unterschiedliche Kurventypen fest, Abb. 24. Bei den ersten Zugaben folgt auf den schnellen ersten Bereich der Widerstandszunahme ein langsamer zweiter Teil, in dem der Widerstand weiter ansteigt und der bis zu einer halben Stunde dauert. Beim Annähern an das Widerstandsmaximum kehrt sich das Verhalten des zweiten Teils der Widerstandsänderung jedoch um, d. h. dem schnellen Ansteigen des Filmwiderstandes folgt mit kleinerer Geschwindigkeit eine Abnahme. Diese ist zwar kleiner als die schnelle Zunahme, kann jedoch einen wesentlichen Teil der Widerstandsänderung je Zugabe ausmachen (25 - 30 %). Bei den Zugaben nach dem Maximum des Filmwiderstandes ($\theta > 1/2$) nimmt der Widerstand sowohl schnell als auch langfristig ab. Nähert man sich jedoch der Monoschicht ($\theta = 1$), so zeigt sich im langsamen Bereich bereits eine schwache Widerstandszunahme. Bei der Monoschicht kehrt sich die Richtung der Widerstandsänderung um. Die Zugaben bei größerer Belegung als $\theta = 1$ ergeben eine geringe Widerstandszunahme.

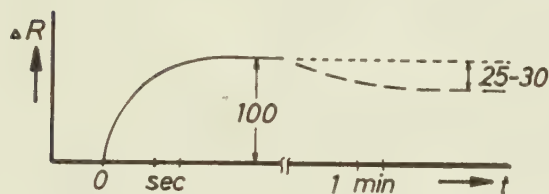
In den verschiedenen Abschnitten der Widerstandskurve ist also die Kinetik der Änderung des Widerstandes durch unterschiedliches Verhalten gekennzeichnet. Um weitere Information über mögliche unterschiedliche Zustände des adsorbierten Wasserstoffs zu erhalten, wird zunächst der schnelle Teil der Widerstandsänderung genauer untersucht.

Nach ⁶³⁾ gelten für die Kinetik der Änderung des Widerstandes folgende Zeitgesetze:



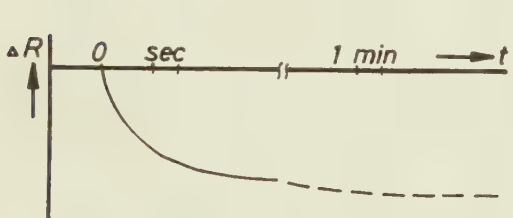
1. Absch.

1-5. Zug.



2. Absch.

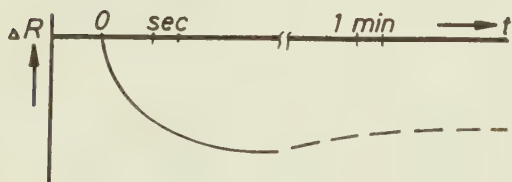
6-7. Zug.



R_{max}

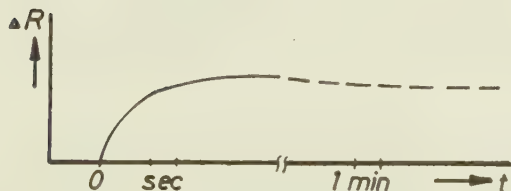
3. Absch.

8-11. Zug.



4. Absch.

12-15. Zug.



5. Absch.

16-18. Zug.

Abb. 24 Kurventypen der Kinetik der Widerstandsänderung
(schematisch) MT 273 K; Film Nr. 10

Reaktion 1. Ordnung:

$$\lg (\Delta R_{\infty} - \Delta R(t)) = -k_1' \cdot t + \lg \Delta R_{\infty} \quad (4.7)$$

Reaktion 2. Ordnung:

$$\frac{1}{\Delta R_{\infty} - \Delta R(t)} = \frac{k_2}{\Delta R_{\infty}} \cdot t + \frac{1}{\Delta R_{\infty}} \quad (4.8)$$

Es bedeuten: $\Delta R(t)$ = Widerstandsänderung zur Zeit t
 ΔR_{∞} = Widerstandsänderung für große t
 k_1 = Geschwindigkeitskonstante

Für die ersten fünf Zugaben auf dem Film Nr. 10 ist die schnelle Kinetik in der Abb. 25 dargestellt. Man sieht deutlich, daß die Adsorption keinesfalls zweiter Ordnung ist. Sie ist vielmehr durch zwei Mechanismen erster Ordnung zu beschreiben.

Um zu entscheiden, ob dieses Verhalten dem Palladium-Wasserstoff-System speziell zuzuordnen ist, wird zum Vergleich die Kinetik der Wasserstoffadsorption am Nickel nach den Arbeiten von Schroll⁶⁴⁾ und Bröcker⁶⁵⁾ untersucht. Diese ist in den Abb. 26 und 27 aufgezeichnet. Nach beiden Arbeiten zeigt sich beim Nickel das gleiche Verhalten wie beim Palladium: nach 3 bis 4 Sekunden ist die schnelle Kinetik erster Ordnung beendet und es folgt eine langsamere gleicher Ordnung. Man erkennt in den Abb. 25 bis 27, daß mit Ausnahme der ersten Zugabe und den Zugaben unmittelbar vor und nach dem Widerstandsmaximum die Kurven für gleiches Adsorptiv untereinander parallel sind.

In der Abb. 26 sind Kurven für Wasserstoff und Deuterium zu sehen. Die Wasserstoffkurve der 13ten Zugabe ist deutlich steiler als die Deuteriumkurven. Nach der Gleichung (4.7) ist die Steigung m in der halblogarithmischen Auftragung gleich der Geschwindigkeitskonstanten k_1' . Bildet man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, so findet man

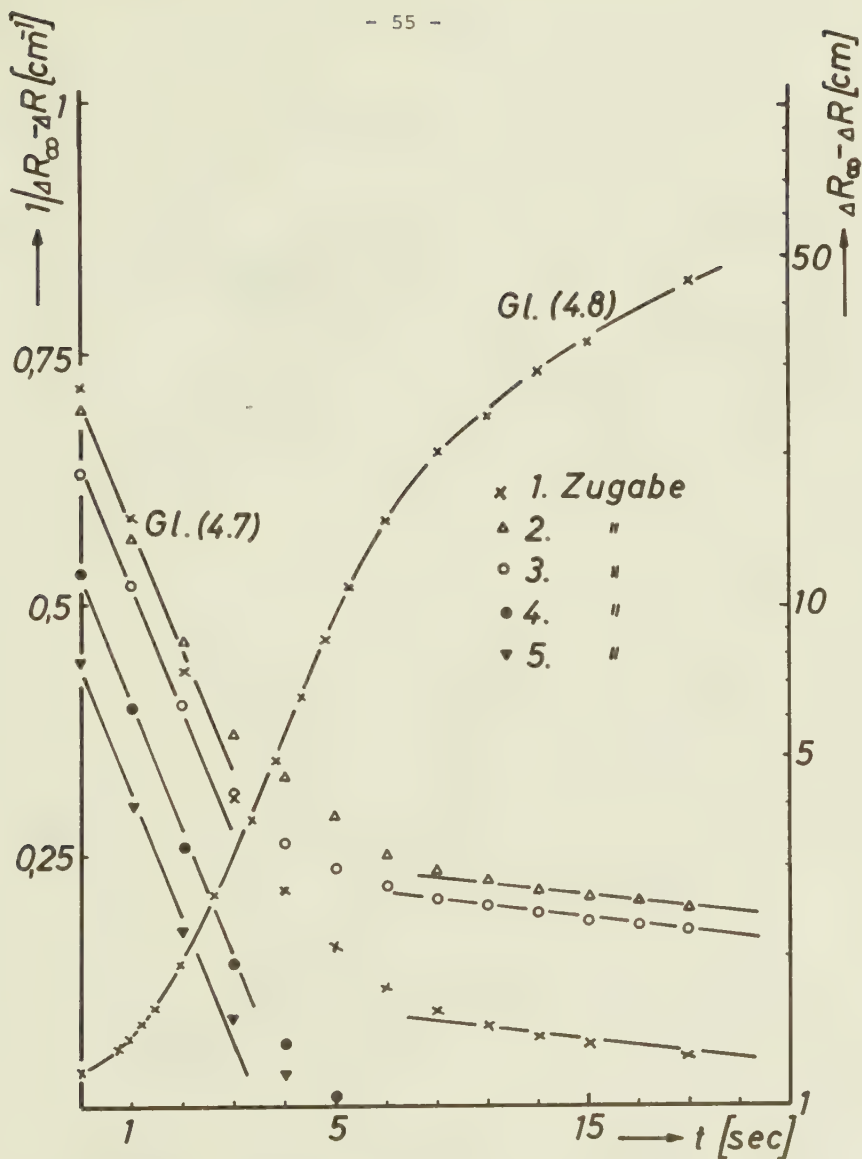


Abb. 25 Schnelle Kinetik der Widerstandsänderung Pd/H_2
MT 273 K; Film Nr. 10

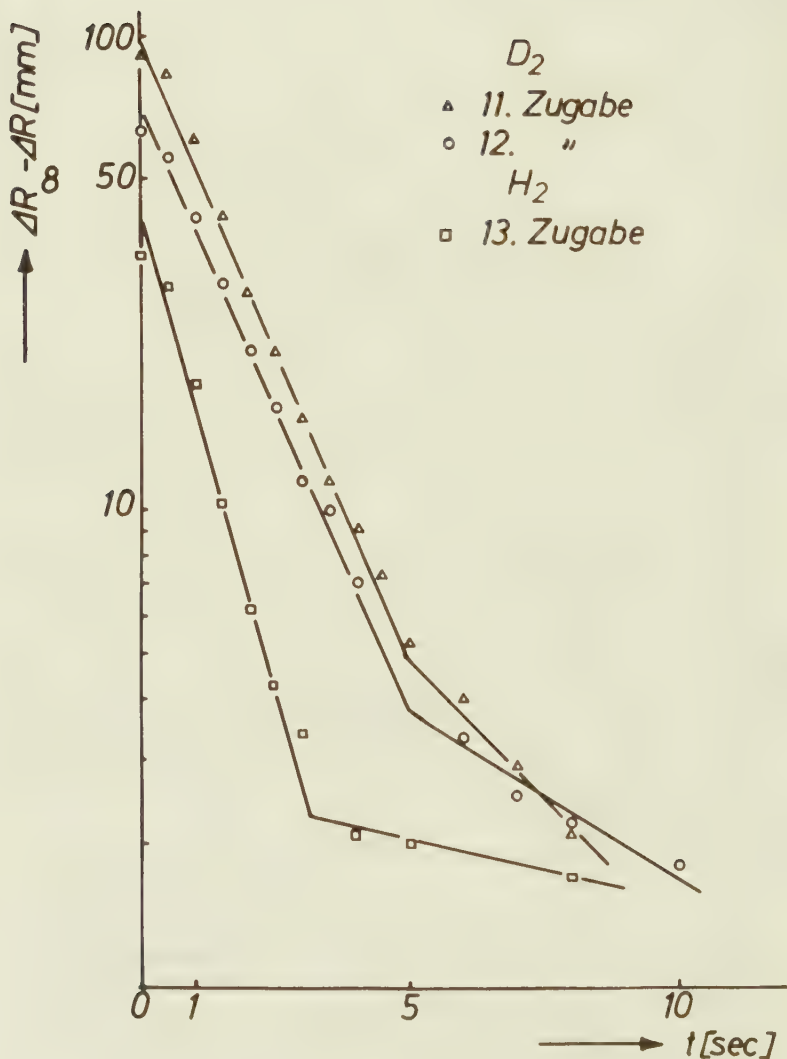


Abb. 26 Schnelle Kinetik der Widerstandsänderung
 Ni/D_2 , Ni/H_2 ⁶⁴); MT 273 K

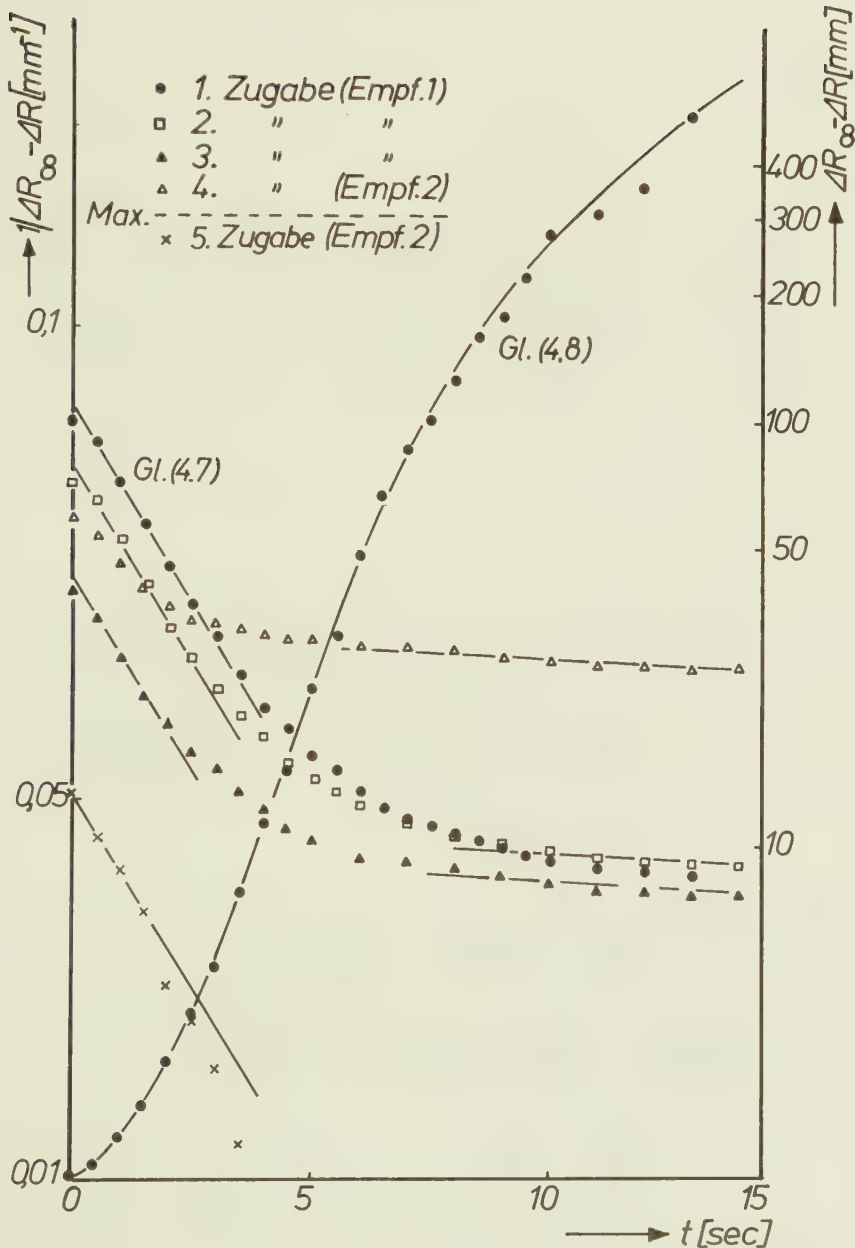


Abb. 27 Schnelle Kinetik der Widerstandsänderung $\text{Ni}/\text{H}_2^{(65)}$; MT 273 K

$$\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = \frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} = 1,5 ;$$

In der Abb. 28 ist eine Messung von Schroll⁶⁴⁾, bei der sowohl Wasserstoff als auch Kohlenmonoxid aus Ampullen zugegeben wird, untersucht. Auch hier findet man das gleiche Verhalten. Der erste lineare Abschnitt dauert beim Wasserstoff ca. 2 bis 3 Sekunden, beim Kohlenmonoxid dagegen 6 bis 8 Sekunden. Bildet man hier das Verhältnis der Steigungen, so findet man

$$\frac{m_{H_2}}{m_{CO}} = \frac{k_{H_2}}{k_{CO}} = 3,5 .$$

Bei der Diskussion der erhaltenen Werte muß berücksichtigt werden, daß die Geschwindigkeit der Adsorption aufgrund der experimentellen Gegebenheiten durch zwei Faktoren bestimmt wird, durch das Herandiffundieren des Gases und durch den eigentlichen Adsorptionsschritt. Für den ersten Vorgang sollte das für die Diffusion von Gasen bekannte Gesetz⁸⁰⁾

$$V_{\text{Diff.}} \propto \sqrt{\frac{1}{M}} \quad (4.9)$$

gelten (M = Molekulargewicht). Der Adsorptionsschritt sollte durch die Aktivierungsenergie bestimmt sein.

Bildet man zum Vergleich das Verhältnis der Molekulargewichte der verwendeten zugegebenen Gase, so ergibt sich:

$$\sqrt{\frac{M_{D_2}}{M_{H_2}}} = 1,41$$

$$\sqrt{\frac{M_{CO}}{M_{H_2}}} = 3,74$$

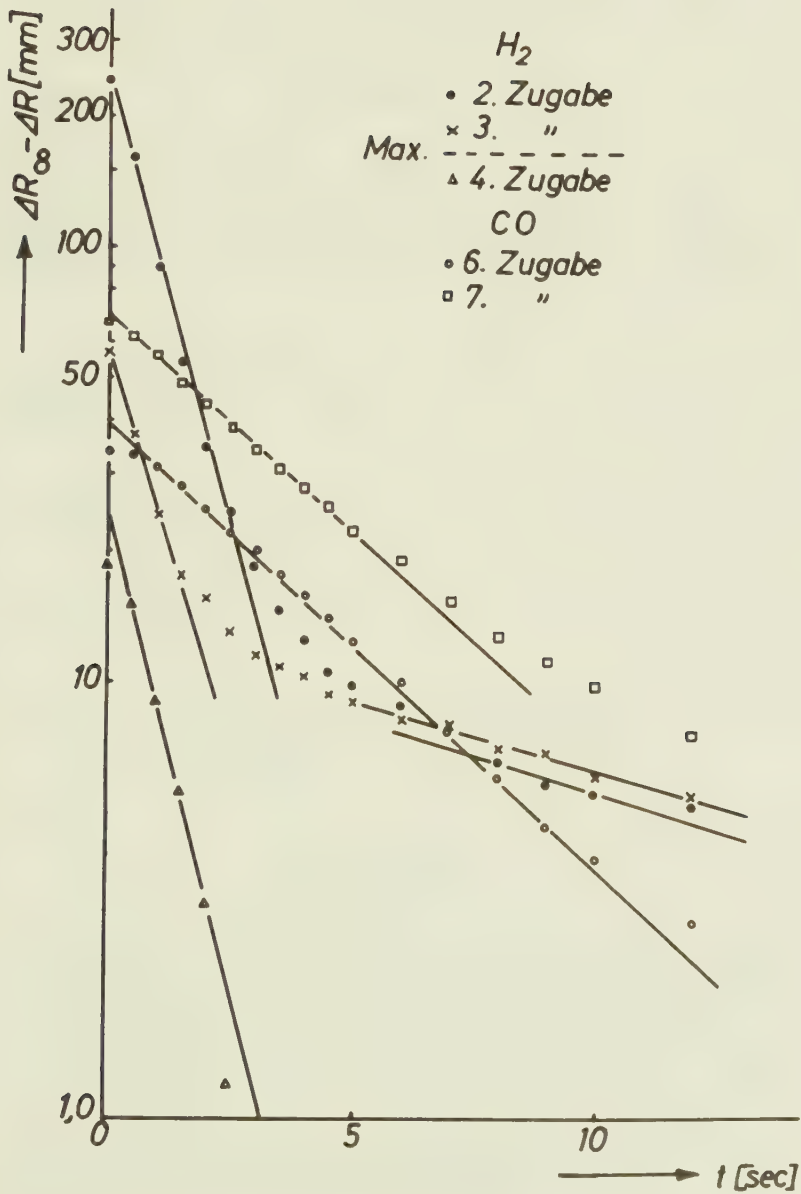


Abb. 28 Schnelle Kinetik der Widerstandsänderung
 Ni/H_2 , Ni/CO ⁶⁴⁾; MT 273 K

Das sind die aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten erhaltenen Werte. Das Gesetz der Gleichung (4.9) ist gut erfüllt, wenn man bedenkt, daß die Voraussetzung, nämlich daß der Druckgradient gleich sein muß, bei den Zugaben die man vergleicht, nur annähernd eingehalten ist.

Damit ist an zwei Beispielen gezeigt, daß im ersten Abschnitt des schnellen Teils die Kinetik der Widerstandsänderung nicht die Kinetik der Adsorption wiedergibt, sondern daß die Diffusion des Adsorptivs von der Pipette bzw. der Ampulle zum Film der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Enthält nun der zweite Abschnitt der schnellen Kinetik, der bis zu einer Minute reicht, Informationen über die Adsorption? Auch diese Kinetik kann ihre Ursachen in zwei Vorgängen haben: in

- a) der Nachdiffusion von am Glas adsorbierten Molekülen
- b) den Platzwechselvorgängen auf dem Film.

Um zu entscheiden, welche Ursache zutrifft, wird die Temperaturabhängigkeit geprüft.

- Zu a) Die Nachdiffusion sollte nicht von der Filmtemperatur abhängen (zumal nach ³¹⁾ der Haftkoeffizient zwischen 100 K und 300 K als temperaturunabhängig angegeben wird).
- Zu b) Die Platzwechselvorgänge auf dem Film sind stark von der Temperatur des Filmes abhängig.

Vergleicht man in der Abb. 25 und der Abb. 29 die zweiten linearen Abschnitte, so ergibt sich für sie die gleiche Steigung. Die Geschwindigkeitskonstante dieses Vorganges scheint also unabhängig von der Meßtemperatur zu sein. Das spricht dafür, daß die Nachdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Man kann also aus dem Bereich der schnellen Kinetik (aus beiden Abschnitten) nicht auf unterschiedliches Verhalten des Wasserstoffs bei der Adsorption in den verschiedenen Bereichen

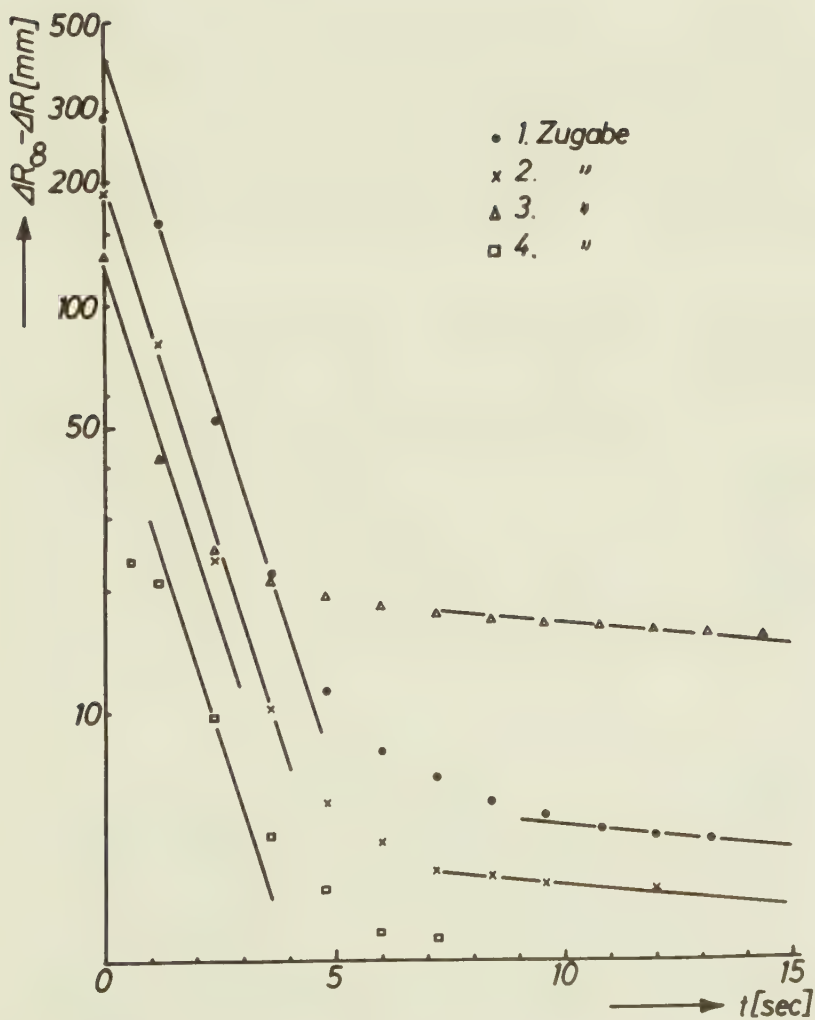


Abb. 29 Schnelle Kinetik der Widerstandsänderung
Pd/H₂ ; MT 77 K ; Film Nr. 13

der Widerstandskurve schließen. Eine Tatsache, die auch Borgmann⁶⁶⁾ bei der Adsorption von Wasserstoff und Stickstoff an Eisen feststellt.

Im Gegensatz zur schnellen Kinetik läßt sich aus der langsamen Kinetik (Abb. 24) eine Aussage über den Adsorptionsvorgang machen. Man findet beim Vergleich dieser langsamen Kinetik bei den zwei untersuchten Meßtemperaturen, daß eine Temperaturabhängigkeit auftritt. Die Gleichgewichtseinstellung ist bei 77 K deutlich langsamer als bei Eistemperatur. Diesen zweiten langsamen Teil der Kinetik untersucht Schumicki²⁷⁾⁶⁷⁾ ausführlich. Er findet eine Kinetik, die dem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Da in der vorliegenden Arbeit die Gleichgewichtseinstellung nicht abgewartet werden kann (die Meßzeit muß wegen der Sauberkeit des Filmes in vertretbaren Grenzen gehalten werden), muß auf eine quantitative Auswertung der Kurven verzichtet werden. Qualitativ entnimmt man der Abb. 24, daß im Bereich des Widerstandsanstiegs vor $\theta = 1/2$ sich das Vorzeichen dieses Teils der Änderung umkehrt. Ebenso ist es im Bereich der Widerstandsabnahme vor $\theta = 1$, hier erfolgt nach der schnellen Abnahme im ersten Teil der Kinetik, die im ganzen Bereich zwischen $\theta = 1/2$ und $\theta = 1$ auftritt, eine Umkehrung des Vorzeichens der Änderung des zweiten Teils schon vor dem Widerstandsminimum.

4.1.2.3 Die Änderung des Austrittspotentials

Aus der Abb. 30 ist zu entnehmen, daß beide Meßmethoden (photoelektrisch und mit der Diodenmethode) den gleichen Verlauf der Änderung des Austrittspotentials mit zunehmender Belegung liefern. Die mit der raumladungsbegrenzten Diode gemessenen Werte liegen bei allen Messungen über den photoelektrisch erhaltenen. Die Abweichung ist jedoch so gering, daß sich die Fehlergrenzen der beiden Werte noch überschneiden.

Da sich der gleiche Verlauf bei beiden Untersuchungsmethoden ergibt, wird im folgenden immer das photoelektrisch ermittel-

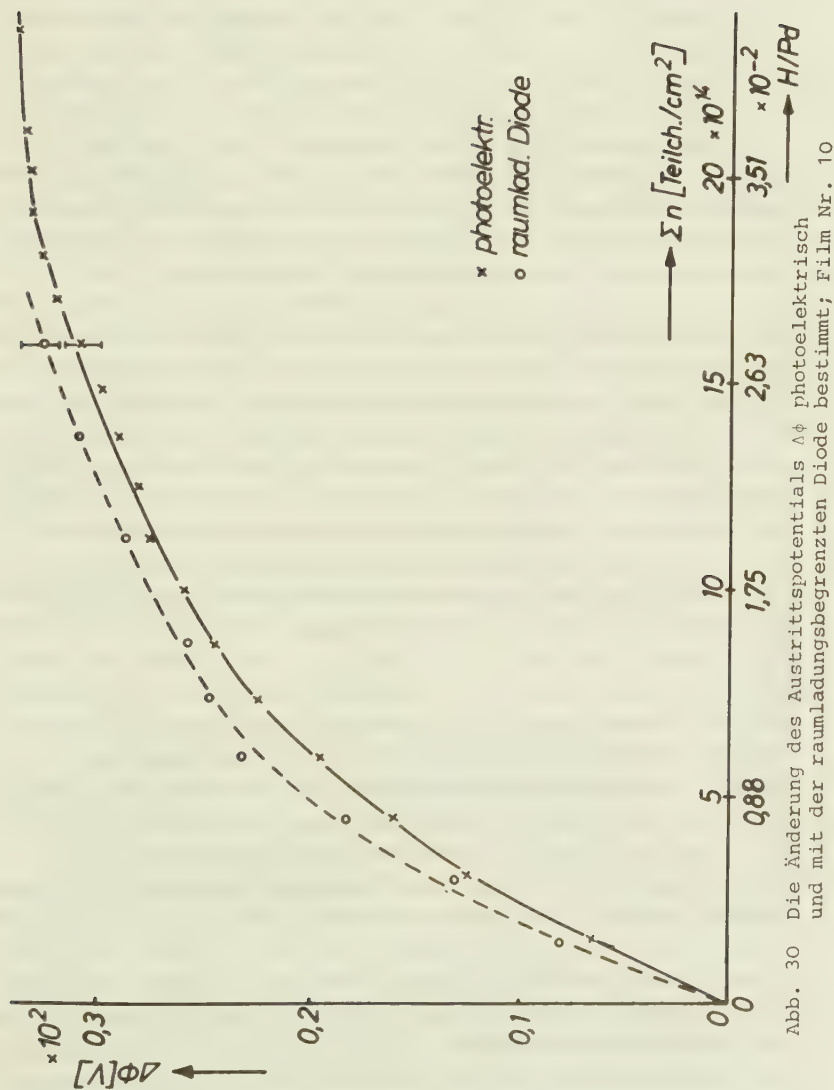


Abb. 30 Die Änderung des Austrittspotentials $\Delta \phi$ photoelektrisch und mit der raumladungsbegrenzten Diode bestimmt; Film Nr. 10

te Austrittspotential bei der Diskussion verwendet, da die photoelektrische Methode gleichzeitig die Mengenkonzstante liefert.

Es zeigt sich in den Abb. 14 und 30, daß die Änderung des Austrittspotentials $\Delta\phi$ für sehr niedrige Belegung zu dieser annähert proportional ist. Mit zunehmender Wasserstoffbelegung wird die Zunahme von $\Delta\phi$ jedoch immer geringer. Aus der Abb. 30 ist weiter zu ersehen, daß die gesamte Änderung, über das Widerstandsminimum hinaus, 0,34 V beträgt. Davon sind bis zum Maximum des Widerstandes bereits 0,25 V Änderung erfolgt, während im folgenden Bereich bis zum Widerstandsminimum das Austrittspotential sich nur noch um 0,08 V erhöht. Auf die Belegung bezogen, sind beide Bereiche gleich groß.

Bei dem Vergleich mit Schumicki's Ergebnissen²⁷⁾⁶⁰⁾ ist zu beachten, daß dieser das Austrittspotential nicht direkt bestimmen kann, da er polychromatisches Licht verwendet. Er ermittelt lediglich die relative Änderung des Photostromes I/I_0 . Dabei findet er eine starke Abnahme bis zum Widerstandsmaximum und danach praktisch einen konstanten Wert. Bedenkt man, daß eine Zunahme des Austrittspotentials den für die Photoemission wirksamen Spektralbereich verringert, so wird die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit deutlich. Das Anwachsen des Austrittspotentials von 5,20 V (unbelegter Film) auf 5,45 V (bei $R_{\max}$) entspricht einer Abnahme der Grenzwellenlänge von 2390 Å auf 2280 Å. Die geringe weitere Zunahme um ca. 0,1 V nach dem Widerstandsmaximum entspricht einer weiteren Abnahme der Grenzwellenlänge auf 2235 Å. Im Quecksilberhochdruckspektrum, das Schumicki verwendet, findet sich im Spektralbereich von 2280 Å bis 2235 Å nur eine Linie (2267 Å) verschwindender Intensität⁶⁸⁾⁶⁹⁾. Deshalb kann sich der relative Photostrom in diesem Belegungsbereich (nach $\theta = 1/2$) nur kaum meßbar ändern.

Conrad, Ertl und Latta³⁰⁾ haben bei Zimmertemperatur Palladium (111) - und (110) - Einkristalle untersucht und finden ein ganz analoges Verhalten des Austrittspotentials mit der Belegung. Für zunehmenden Druck in der Gasphase, das entspricht zunehmender Belegung (siehe 4.1.2.5), ergibt sich eine immer geringere

Zunahme des Austrittspotentials.

Die Langmuirsche Isotherme für dissoziative Adsorption lautet⁷⁰⁾:

$$n = \frac{n_m \sqrt{b \cdot p}}{1 + \sqrt{b \cdot p}} \quad (4.10)$$

Daraus ergibt sich für kleine Drucke ($\sqrt{b \cdot p} \ll 1$), daß bei atomarer Adsorption einer reinen Phase $\sqrt{p}$ proportional zur Belegung n ist. Ertl et al., die aus apparativen Gründen die Belegung nicht direkt bestimmen können, verwenden als Maß für die Belegung die Änderung des Austrittspotentials, was nach Abb. 30 jedoch nur für geringe Belegungen zulässig ist. Zur Prüfung der Gleichung (4.10) tragen sie $\lg \Delta \phi$ gegen $\lg p$ auf. Sie erhalten tatsächlich eine Gerade mit der Steigung 1/2. Damit beweisen sie, daß die Adsorption des Wasserstoffs auf dem Palladiumfilm dissoziativ ist. Ein unmittelbarer Vergleich dieser Ertlschen Ergebnisse mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit ist nicht möglich, da Ertl et al. die Proportionalität zwischen $\Delta \phi$ und $\sqrt{p}$ nur bei höheren Temperaturen ($T > 353 \text{ K}$) prüfen können, bei denen selbst bei sehr kleinen Belegungen der Gleichgewichtsdruck so hoch ist ($p_{gl} > 5 \times 10^{-9}$ Torr), daß er zuverlässig gemessen werden kann (vergleiche hierzu auch 4.1.2.5).

Ertl et al.³⁰⁾ finden an Palladium (110) ein $\Delta \phi$ von 0,36 V, an Palladium (111) ein $\Delta \phi$ von 0,18 V (für Drucke bis zu 10^{-5} Torr über den Einkristallen). In dieser Arbeit erhält man nach Abb. 30 und Abb. 15 bis zu einem Gleichgewichtsdruck von 1×10^{-5} Torr für die polykristallinen Filme 0,32 V. Wißmann⁷¹⁾⁸¹⁾ findet bei röntgenographischen Untersuchungen an getemperten Nickelfilmen, die ähnliche Eigenschaften wie die Filme dieser Arbeit aufweisen, hauptsächlich eine (111)-Fasertextur. Ein Vergleich der Änderungen des Austrittspotentials mit den Ertlschen Werten könnte darauf hinweisen, daß die (111)-Flächen in der Oberfläche nicht dominieren. Die Werte sprechen mehr für (110)-Flächen. Man muß bei der Diskussion der photoelektrisch gemessenen Änderung des Austrittspotentials

jedoch bedenken, daß dieses aus der Grenzfrequenz ($e \times \phi = h \times \nu_{\text{grenz}}$) bestimmt wird. Es tritt also an der langwelligen Grenze keine gleichgewichtige Mittelung der einzelnen Orientierungen auf.

Aus der Änderung des Austrittspotentials mit der Belegung kann das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit eines Adatoms ermittelt werden. Nach Topping⁷²⁾ gilt für eine Anordnung punktförmiger Dipole⁷³⁾, daß die Änderung des Austrittspotentials gegeben ist zu:

$$\Delta \phi = 4\pi \mu_0 \cdot \frac{n}{1 + 9 \alpha n^{3/2}} \quad (4.11)$$

Dabei ist μ_0 das Dipolmoment senkrecht zur Filmoberfläche im Limes der Zahl der Adatome gegen Null, α die Polarisierbarkeit und n die Zahl der Adatome je cm^2 .

Für die Auswertung haben Schmidt und Gomer⁷⁴⁾ die Gleichung (4.11) durch Einführen des Bedeckungsgrades θ umgeschrieben auf:

$$\frac{\theta}{\Delta \phi} = \frac{1}{C_1} + \frac{C_2}{C_1} \theta^{3/2} \quad (4.12)$$

mit

$$C_1 = \left(\frac{d(\Delta \phi)}{d\theta} \right)_{\theta=0} = 4\pi \mu n_0 \quad (4.13)$$

und $C_2 = 9 \alpha n_0^{3/2}$

n_0 ist die Zahl der Adatome je cm^2 bei der Monoschicht $\theta = 1$.

Die Gültigkeit des Topping-Modells läßt sich somit leicht nachprüfen, wenn man $\theta/\Delta \phi$ gegen $\theta^{3/2}$ aufträgt. Es muß sich eine Gerade ergeben. Diese ist für den Film Nr. 10 in der Abb.31 als Beispiel dargestellt. An den anderen Filmen zeigt sich der gleiche Zusammenhang. Mit den aus allen Messungen ($\Delta \phi$ pho-

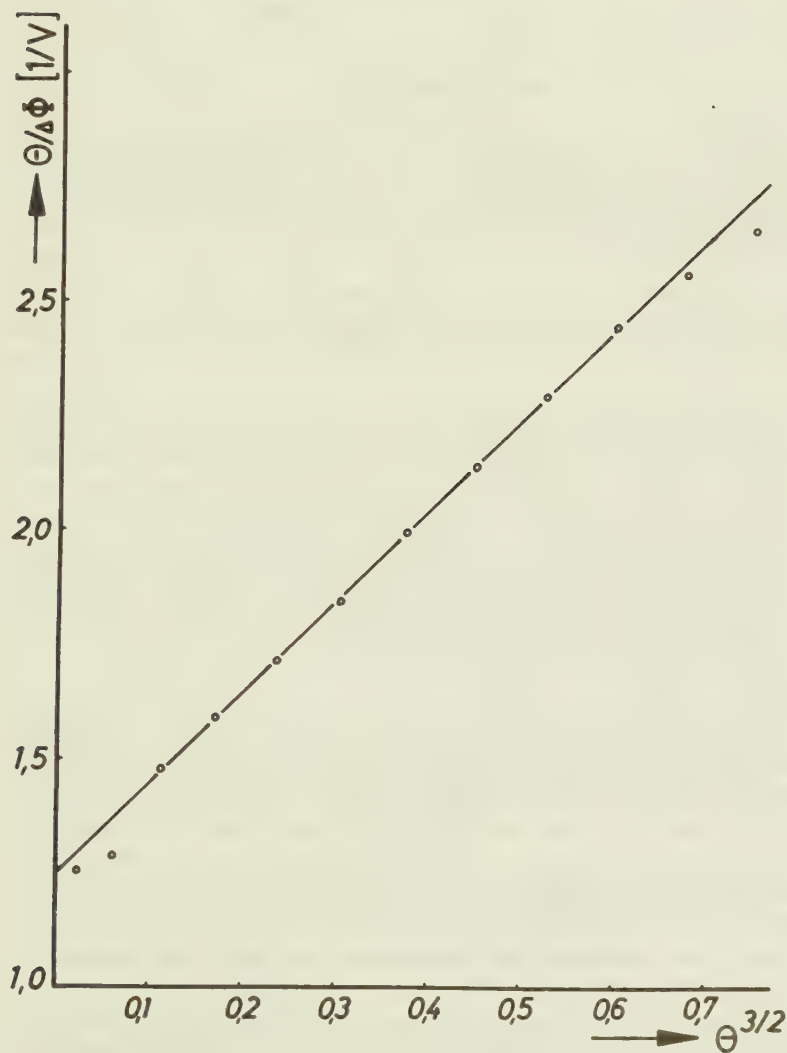


Abb. 31 Auftragung nach dem Topping-Modell; NT 273 K; Film Nr. 10

toelektrisch, wie auch mit der raumladungsbegrenzten Diode bestimmt) ermittelten Steigungen (C_2/C_1) und Ordinatenabschnitten ($1/C_1$) ergeben sich die Werte

$$\alpha_{273} = (0,825 \pm 0,19) \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\mu = 0,053 \pm 0,007 \text{ D}$$

Der Vergleich mit Werten aus der Literatur kann erst zusammen mit den bei der Meßtemperatur von 77 K erhaltenen Werten durchgeführt werden (4.2.2.3). Es zeigt sich jedoch, daß diese gut übereinstimmen.

Aus der Abb. 31 entnimmt man, daß die Gleichung 4.12 gut erfüllt ist bis zu $\theta = 0,7$. Daraus folgt:

- 1) Wenn sich nach Gleichung 4.12 eine Gerade für $\theta < 0,7$ ergibt, muß die Definition der Monoschicht bei $R_{\min}$ (wie sie in 4.1.2.1 erfolgt ist) richtig sein.
- 2) Im Belegungsbereich $\theta > 0,7$ ist die Voraussetzung der Gleichung 4.12 nicht mehr erfüllt. Das bedeutet, daß bei höheren Belegungen eine Wechselwirkung der Adatome auftritt (Ein analoges Verhalten findet auch Palmberg⁹²⁾ für das System Xenon - Palladium).

Daß das Topping-Modell bis $\theta < 0,7$ so gut erfüllt ist, bedeutet weiterhin, daß der Hauptbeitrag zur Änderung des Austrittspotentials im System Palladium - Wasserstoff bei der Meßtemperatur von 273 K von einer Dipolschicht auf der Oberfläche des Filmes herrührt und nicht von der Verschiebung der Fermienergie E_F . Auf eine Erniedrigung der Fermienergie durch die Chemisorption von Wasserstoff am Palladium schließen Eley und Petro⁷⁵⁾ aus Messungen der Thermokraft und des spezifischen Widerstandes. Das würde ebenfalls eine Erhöhung des Austrittspotentials bedeuten. Es ist jedoch nur schwer vorstellbar, daß bei der hohen Zustandsdichte des d-Bandes die Wasserstoffadsorption eine derart große Änderung des Fermienergielevels bewirkt.

Vielmehr muß man in Übereinstimmung mit dem oben Ausgeführten annehmen, daß die induzierte Oberflächenladung des Metalls und nicht die Änderung der Fermienergie den Hauptbeitrag zur Änderung des Austrittspotentials liefert.

4.1.2.4 Die Änderung der Mengenkonzstante

In 2.2.3 wird bereits darauf hingewiesen, daß der Absolutwert der Mengenkonzstante nur über eine Absoluteichung des einfallenden Lichtes bestimmt werden kann. In dieser Arbeit, in der besonders die Zustände des Wasserstoffs im Palladium-Wasserstoff-System untersucht werden sollen, ist der Absolutwert nicht von Bedeutung. Vielmehr wird die Änderung der Mengenkonzstanten mit der Belegung untersucht und diese ist verläßlich und unabhängig von der gewählten Normierung.

Für kleine Belegungen erhält man eine starke Änderung der Mengenkonzstanten. Dabei gilt näherungsweise eine Proportionalität zwischen diesen beiden Meßgrößen. Bei weiterer Zugabe beginnt schon vor der halben Monoschicht ein Bereich, in dem sich die Mengenkonzstante nur wenig ändert, bis auf einen Sprung im Bereich des Widerstandsmaximums. Der Sprung tritt bei allen Messungen auf, liegt jedoch in der Größenordnung der Fehlerbreite, mit der die Punkte dieser Kurve bestimmt werden können. Bei weiterer Zugabe folgt auf diesem Abschnitt geringfügiger Änderung etwa bei Erreichen der Monoschicht ein erneutes Ansteigen der Mengenkonzstante. An der Austrittspotentialsänderung ist in diesem Belegungsbereich keine Besonderheit zu erkennen; $\Delta\phi$ ändert sich nur noch sehr geringfügig.

Die Werte dieser Arbeit ergeben für die Änderung der Mengenkonzstante vom unbelegten Film bis zur monomolekularen Bedeckung $\Delta \lg M = 0,12$.

4.1.2.5 Der Verlauf des Druckes

Der in der Abb. 15 aufgezeichnete Druck ist der mit dem Ionisationsmanometer in Stickstoffäquivalenten gemessene Gesamt-

druck. Er steigt mit jeder Zugabe an (Abb. 32). Eine Korrelation mit den anderen Meßkurven ergibt sich weder in der logarithmischen, noch in der linearen Auftragung.

Da in der vorliegenden Arbeit sowohl die Belegung als auch der Druck bestimmt werden, soll geprüft werden, ob die von Ertl (vergleiche 4.1.2.3) gefundene dissoziative Adsorption bestätigt werden kann.

Zu diesem Zweck wird die für dissoziative Adsorption gültige Langmuirsche Adsorptions-Isotherme (Gl. 4.10) umgestellt in

$$\frac{\sqrt{p}}{n} = \frac{1}{n_m \sqrt{b}} + \frac{1}{n_m} \cdot \sqrt{p} \quad (4.14)$$

Entsprechend dieser Gleichung (4.14) ist in Abb. 33 $\sqrt{p}/n$ gegen $\sqrt{p}$ aufgetragen. Man erkennt, daß von einem Druck von 4×10^{-9} Torr ab die Gleichung (4.14) gut bestätigt wird. Aus der Steigung errechnet sich eine monomolekulare Belegung von $3,6 \times 10^{15}$ Wasserstoffatome pro cm^2 . Dieser Wert stimmt sehr gut mit der aus der Lage des Widerstandsminimums ermittelten monomolekularen Belegung überein.

Tabelle 4: Belegung der Monoschicht im Widerstandsminimum und aus der Langmuirschen Adsorptionsisotherme ermittelt

Film Nr.	d [Å]	$n_{R_{\min}} \left[\frac{\text{H Atome}}{\text{cm}^2} \right]$	$n_{L.A.} \left[\frac{\text{H Atome}}{\text{cm}^2} \right]$
8	94,4	$3,46 \times 10^{15}$	$3,6 \times 10^{15}$
20	124,2	4,5 "	4,6 "
9	148	4,7 "	4,0 "

Die Tatsache, daß die experimentellen Werte weitgehend durch Gleichung (4.14) beschrieben werden können, ist eine Bestätigung dafür, daß die gemessenen Drucke den Gleichgewichtsdrucken sehr nahe kommen. Die Abweichungen für sehr kleine Drucke

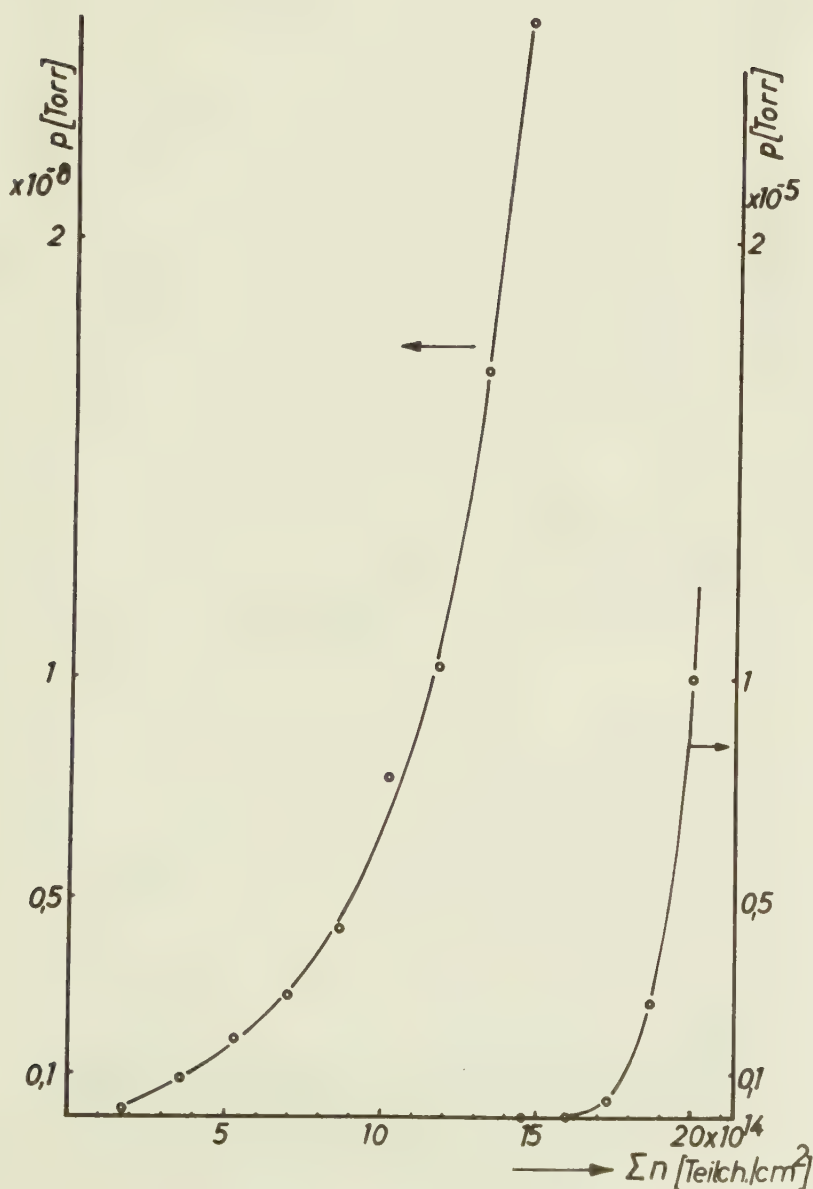


Abb. 32 Der Druck (linear) in der Gasphase unter der Belegung n ; MT 273 K ; Film Nr. 9



Abb. 33a Auftragung nach Gleichung (4.14) Film Nr. 8

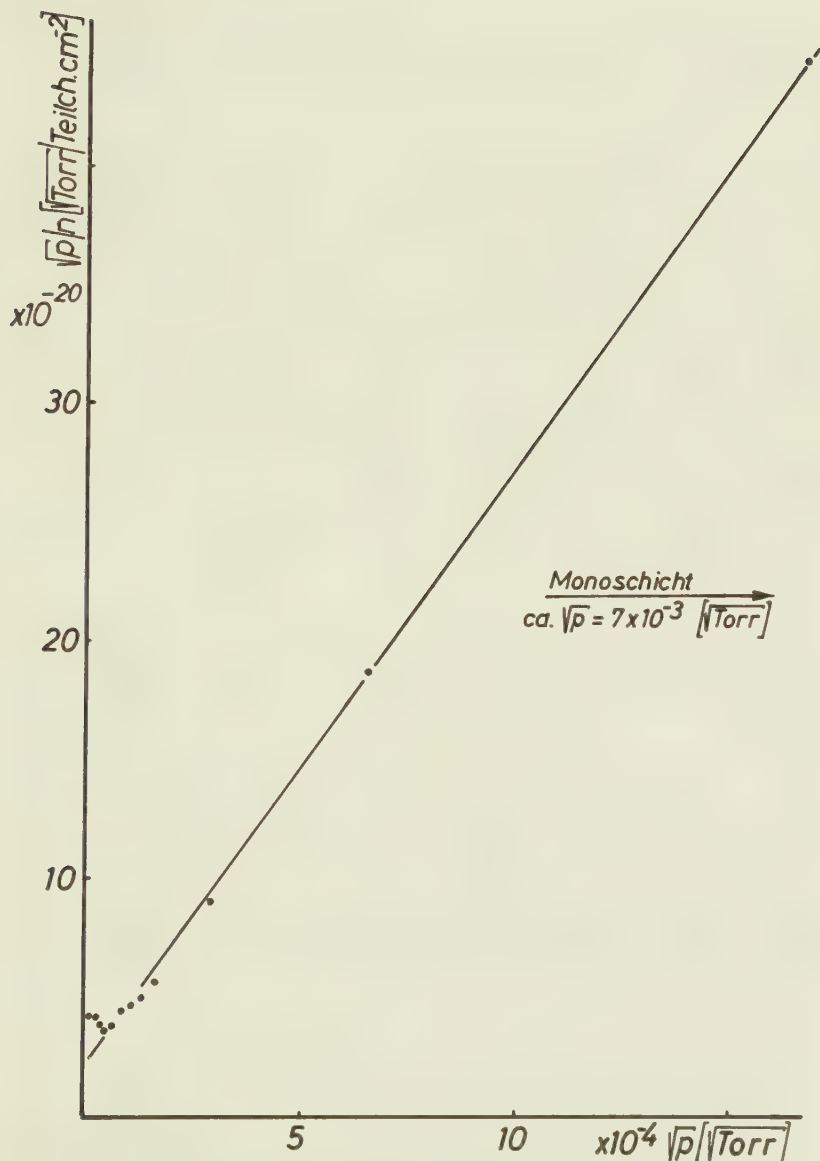


Abb. 33b Auftragung nach Gleichung (4.14) Film Nr. 9
(beachte: Abweichung für kleine Drucke)

(Abb. 33b) finden ihre Erklärung im Vorliegen geringer Verunreinigungen ($\sim 10^{-2}$ %) des Wasserstoffs, im wesentlichen durch Helium (Colb⁷⁶), Schroll⁷⁷).

Weiter ist ausdrücklich festzustellen, daß die Schicht nach dem Minimum der Widerstandsmeßkurve, also nach Erreichen der Monoschicht, noch Wasserstoff aufnimmt, denn der Druckanstieg ist wesentlich geringer als er bei reiner Expansion Pipette - Meßzelle sein sollte. Wie aus der Abb. 33a hervorgeht, gehorcht diese Wasserstoffadsorption nicht mehr der Langmuir-schen Isotherme. Zugleich ist festzustellen, daß es sich nicht um die wasserstoffarme Volumen α - Phase handeln kann. Nach Wicke⁵) ist die Steigung im Druck-Belegungs-Diagramm

$$\Delta(\sqrt{p})/\Delta(H/Pd) \sim 200 \frac{\text{Torr}^{1/2}}{\text{H-Atome}} \text{ im Bereich der } \alpha \text{ - Volumen - Phase.}$$

Im Bereich nach $\theta = 1$ ergibt sich in dieser Arbeit, nach der Abb. 34, die Steigung $\Delta(\sqrt{p})/\Delta(H/Pd) \sim 1 \frac{\text{Torr}^{1/2}}{\text{H-Atome}}$.

Bei Wicke, der mit kompaktem Palladium arbeitet, ist der Einfluß der Oberfläche vernachlässigbar, die Isothermen in der Auftragung $\sqrt{p}$ gegen H/Pd gehen durch den Ursprung (vergleiche ⁵).

Bei den Filmen dieser Arbeit ist die Oberfläche jedoch nicht vernachlässigbar, daher geht die Extrapolation ($\sqrt{p} \rightarrow 0$) der Geraden aus der Abb. 34 nicht durch den Ursprung, sondern schneidet bei einem positiven H/Pd-Wert die Abszisse. Daraus erhält man für die Belegung der Oberfläche Werte, die um 12 - 15 % von der Belegung am Widerstandsminimum abweichen.

4.1.3 Die Zustände des Wasserstoffs im System Palladium - Wasserstoff bei 273 K

Im Abschnitt 4.1.2.1 ist bewiesen, daß es sich um einen Effekt an der Oberfläche des Filmes handelt. Daher werden, um zu prüfen, ob eine Korrelation zwischen den charakteristischen Punkten der verschiedenen Meßkurven besteht, diese für eine Reihe ver-

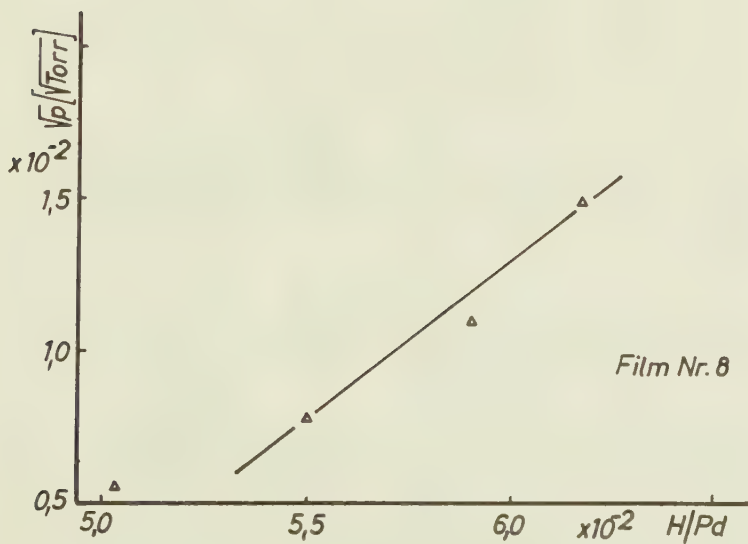
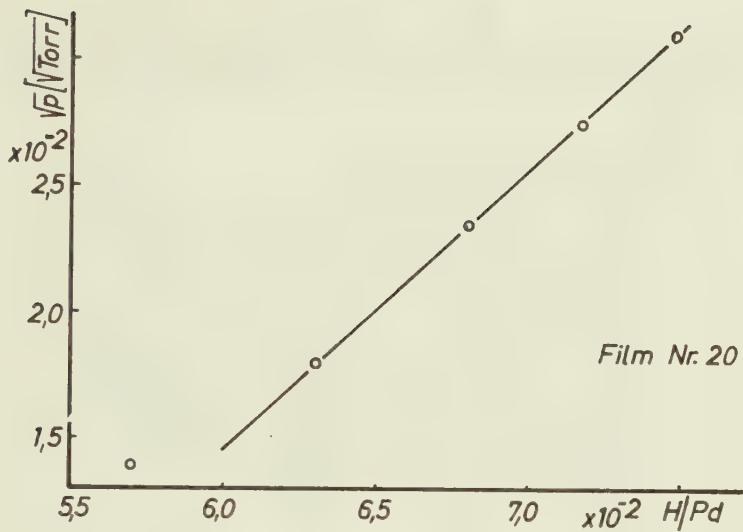


Abb. 34 $\sqrt{p}$ gegen H/Pd nach dem Widerstandsminimum

schiedener Filme in Abb. 35 gegen die normierte Belegung aufgetragen. Die schraffierten Bereiche geben die mögliche Schwankung wieder.

Aus der Abb. 35 kann man entnehmen:

- a) In dem Anfangsbereich, in dem man die Widerstandsänderung als nahezu proportional zur Belegung ansehen kann, gilt auch angenähert die Proportionalität zwischen der Änderung des Austrittspotentials und der Belegung.
- b) Bei einer etwas höheren Belegung endet die starke Änderung der Mengenkonstante.
- c) In dem anschließenden Bereich, in dem auch das Widerstandsmaximum liegt, ändert sich die Mengenkonstante, bis auf einen Sprung am Maximum des Widerstandes nicht.
- d) Bei der Belegung $\theta \sim 0,7$ endet die Gültigkeit des Topping-Modells.
- e) Kurz vor $\theta = 1$ steigt die Mengenkonstante an.
- f) Nach dem Widerstandsminimum ist die Zunahme des Widerstandes nur noch sehr gering.

In der Abb. 36 sind noch einmal die Meßkurven schematisch dargestellt und die Bereiche sind eingezeichnet, die möglicherweise unterschiedliche Zustände des Wasserstoffs charakterisieren.

Bei der Diskussion dieser Zustände soll weiterhin die Abb. 24 berücksichtigt werden, in der die Kurventypen der Kinetik bei den einzelnen Zugaben aufgeführt sind.

Der Bereich I deckt sich im wesentlichen mit den Abschnitten a) und b) aus Abb. 35. Er zeichnet sich durch eine starke Änderung aller Meßgrößen mit der Belegung aus. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Adatomen muß noch sehr gering sein, da diese Änderungen angenähert proportional zu der Belegung n sind. Aus der langsamen Kinetik (Abb. 24, Abschnitt 1) geht hervor, daß nur Widerstandserhöhungen auftreten, also keine Überlagerung verschiedener Effekte sichtbar wird. In Analogie

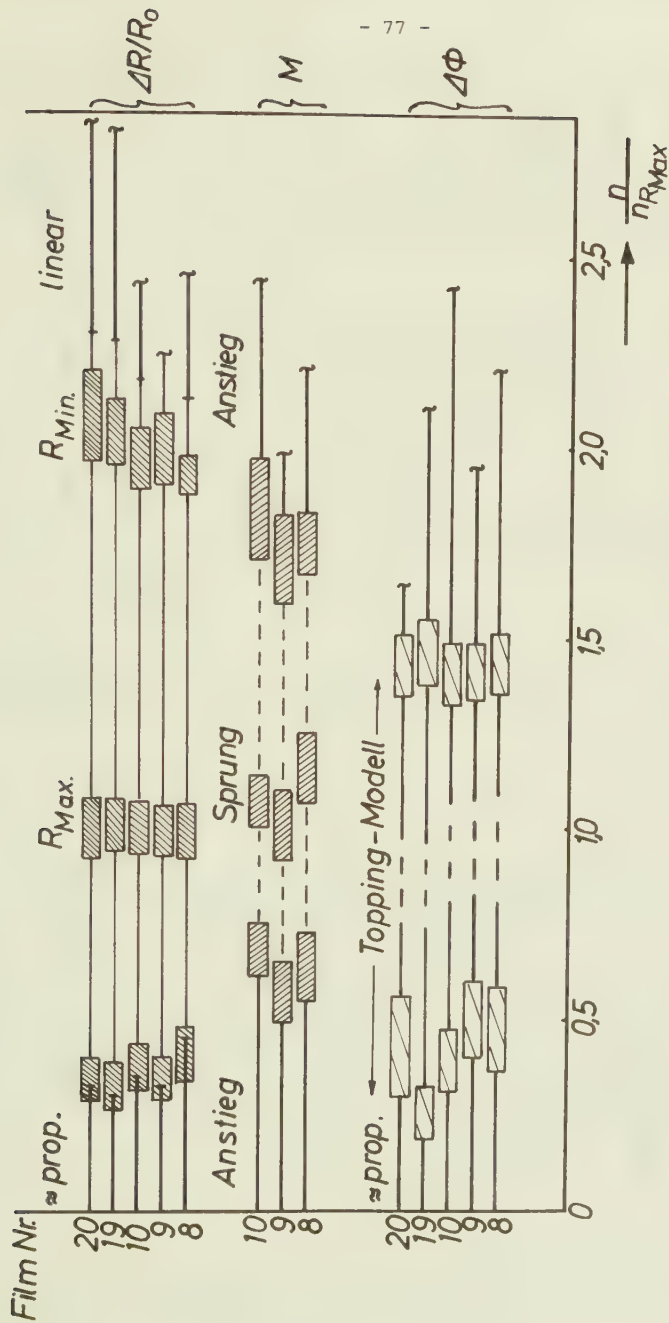


Abb. 35 Charakteristische Punkte der Meßkurven gegen die normierte Belegung ; MT 273 K

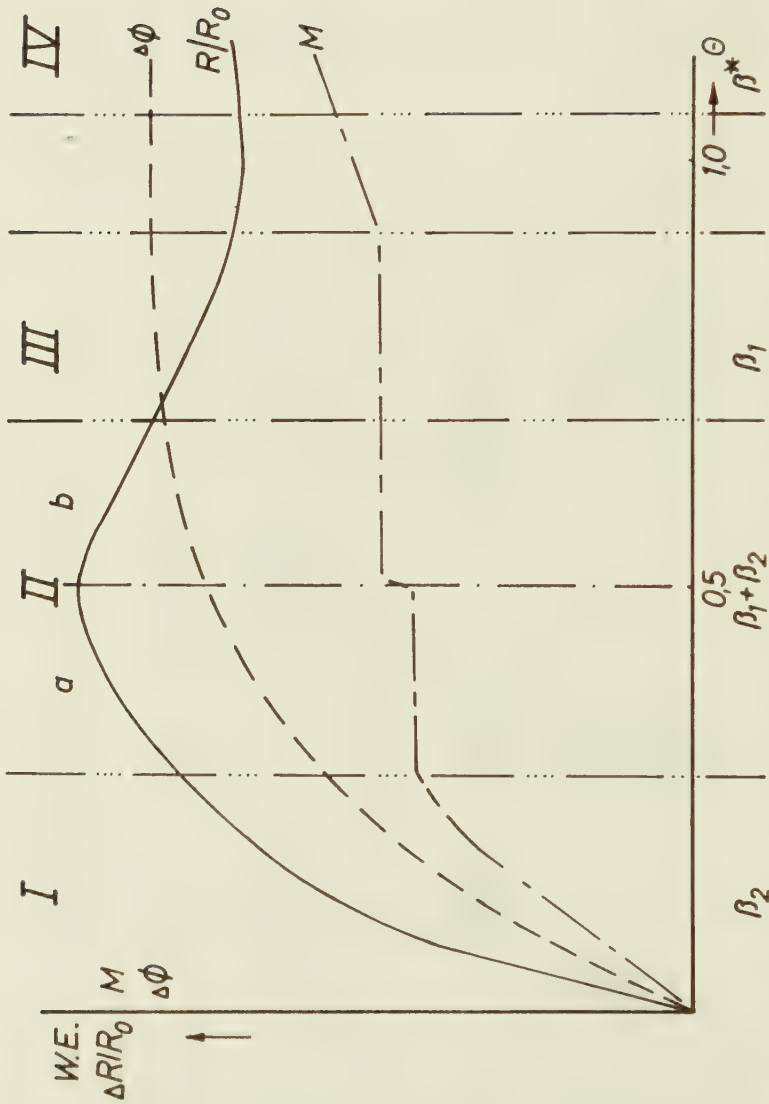


Abb. 36 Schematische Darstellung der Zustandsbereiche ; MT 273

zu dem sich ähnlich verhaltenden System Ni/H_2 sei dieser Zustand mit β_2 bezeichnet.

Im Bereich II ändert sich die Mengenkonzstante kaum. Die Zunahme des Austrittspotentials zeigt keine besondere Änderung im Kurvenverlauf. Bezüglich des Widerstandsverhaltens ist dieser Bereich weiter zu unterteilen.

In II/a steigt der Widerstand nach Zugabe von Wasserstoff zunächst schnell an, um dann langsam bis zum Einstellen des Gleichgewichtes wieder etwas abzunehmen (vergleiche Abb. 24 Abschnitt 2); es ergibt sich je Zugabe jedoch effektiv eine Widerstandszunahme. Das Verhalten kann man so verstehen: Die schnelle Widerstandserhöhung wird durch die Adsorption im β_2 -Zustand bewirkt. Ein Teil dieses Zustandes wandelt sich jedoch schon in einen zweiten Zustand (β_1) um, der mit einer Verringerung des Widerstandes verbunden ist.

Im Bereich II/b ergibt sich aus der Kinetik (Abb. 24, Abschnitt 3), daß der Filmwiderstand sowohl im schnellen als auch im langsamen Teil fällt, weil immer mehr Wasserstoff in diesen neuen Zustand (β_1) übergeht. Aus dem Zusammenhang zwischen Druck und Belegung (4.1.2.5) geht hervor, daß der Wasserstoff atomar adsorbiert ist.

Beim Übergang vom Bereich II nach III zeigen das Austrittspotential und die Mengenkonzstante keine charakteristische Änderung im Verlauf. Die Untersuchung der Kinetik (Abb. 24 Abschnitt 4) liefert einen schnellen Widerstandsabfall, dem eine langsame Zunahme des Widerstandes folgt. Dies deutet an, daß in geringem Maße ein weiterer Adsorptionszustand des Wasserstoffs aufgebaut wird. Er sei mit β^+ bezeichnet. Die Adsorption ist in diesem Bereich schon teilweise reversibel, der Wasserstoff jedoch noch atomar gebunden; denn die Langmuir-sche Adsorptionsisotherme für dissoziative Adsorption wird noch befolgt.

Der Übergang von Bereich III nach IV ist nicht so exakt zu lokalisieren wie die vorhergehenden. Zum einen ist das Wi-

derstandsminimum sehr flach, daher nicht so genau bestimmbar, zum anderen steigt die Mengenkonstante bereits bei etwas niedrigerer Belegung an. Der Gültigkeitsbereich der Langmuirschen Adsorptionsisotherme für dissoziative Adsorption endet hier. Der mögliche Übergangsbereich ist in der Abb. 36 schraffiert.

Der im Bereich IV im β^+ -Zustand adsorbierte Wasserstoff hat nur einen sehr geringen Einfluß auf den Widerstand des Filmes, wie sich aus der Abb. 15 ergibt. In der Widerstandskinetik (Abb. 24 Abschnitt 5) zeigt sich eine schnelle Widerstandszunahme, der eine langsame Widerstandsabnahme folgt.

In bezug auf das Austrittspotential findet sich nichts Spezifisches für diesen Zustand. Das Austrittspotential ändert sich mit zunehmender Belegung weiterhin wie bei der reinen β_1 -Oberflächenphase. Beim Einbau von Wasserstoff in das Palladiumgitter ergibt sich aber nach Ertl³⁰⁾ und nach den bei 77 K in Abschnitt 4.2.2.3 angeführten Werten, keine Änderung des Austrittspotentials mit der Zunahme des Wasserstoffgehaltes. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, daß dieser Zustand β^+ keine übliche Volumenphase ist.

Nach Löchner⁶²⁾ besitzt dieser β^+ -Zustand eine wesentlich geringere Adsorptionswärme als die Zustände β_1 und β_2 . Daß die Adsorptionswärme so gering ist bedeutet, daß die Dissoziationsenergie E_{Diss} des Wasserstoffs ungefähr gleich der Bindungsenergie E_B der Adatome in diesem Zustand ist.

Für die Deutung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse muß man also drei verschiedene Zustände des Wasserstoffs auf dem Palladiumfilm annehmen. Ein Vergleich mit Daten aus der Literatur soll die Existenz dieser unterschiedlichen Adsorptionszustände erhärten.

Aldag und Schmidt³¹⁾ untersuchen die thermische Desorption des Wasserstoffs von einem polykristallinen Palladiumdraht und finden drei Desorptionspeaks:

Tabelle 5: Zustände im Desorptionsspektrum nach Aldag et al.³¹⁾

Bezeichnung des Desorptionspeaks	Desorptions- temperatur [K]	Aktivierungs- energie für die Desorption [kcal/Mol]
β_1	370	22
β_2	470	25
β_3	600-750	35

Conrad, Ertl und Latta³⁰⁾ haben bei Zimmertemperatur Palladium-einkristalle in (111) - und (110)-Orientierung untersucht und haben für beide Orientierungen ganz ähnliche Desorptionsspektren gefunden: Einen Peak bei 360 - 370 K und einen zweiten bei 520 - 670 K. Der zweite Zustand baut sich erst auf, nachdem der dem ersten Peak entsprechende Zustand vollständig aufgebaut ist. Sie finden für den dem ersten Peak entsprechenden Zustand eine isostere Adsorptionswärme von 21 ± 1 kcal/Mol (111) bzw. $24,4 \pm 1$ kcal/Mol (110).

Babenkova et al.³²⁾ untersuchen bei 293 K gesättigtes Palladium-Mohr. Sie finden einen Teil des vom Palladium aufgenommenen Wasserstoffs im Volumen gelöst, dieser interessiert in diesem Zusammenhang nicht, den anderen Teil in zwei Zuständen auf der Oberfläche. Die beiden Adsorptionszustände liefern die maximale Desorptionsrate bei 540 K und 695 K, wenn die Probe linear aufgeheizt wird.

Vergleicht man die aus dieser Arbeit sich ergebenden Zustände mit den aus den Desorptionsspektren bekannten, so ergibt sich die aus der gewählten Bezeichnung β_1 und β_2 bereits hervorgehende Zuordnung. Der Zustand β^+ dürfte dem Zustand β_3 entsprechen.

Diskrepanzen bestehen noch insofern, als Aldag et al. alle drei Zustände schon bei niedrigen Belegungen beobachten, während die eigenen Messungen darauf hindeuten, daß das Auftre-

ten belegungsabhängig ist.

Ertl et al.³⁰⁾ hat an den Palladium (111) - und (110)-Einkristallen LEED Untersuchungen durchgeführt und bei der (111)-Orientierung eine 1×1 Überstruktur, bei (110)-orientiertem Palladium eine 1×2 Überstruktur festgestellt. Anhand der 1×2 Überstruktur kann er zeigen, daß sich diese erst bei höherer Belegung, aus zunächst zusätzlichen Streifen in $[10]$ -Richtung ausbildet. Weiter findet er, daß der $\beta^+(\beta_3)$ -Zustand erst auftreten sollte, wenn etwa die monomolekulare Bedeckung erreicht ist. Damit stimmt überein, daß Schumicki den nicht austauschbaren Rest, der im wesentlichen mit dem Zustand β^+ identisch sein dürfte, erst bei hohen Belegungen findet.

Somit ist gezeigt, daß es sich bei dem β_2 -Zustand um einen ungeordneten Adsorptionszustand des Wasserstoffs handelt. Der mit zunehmender Bedeckung auftretende β_1 -Zustand ist dagegen geordnet. Beide, der β_1 - und der β_2 -Zustand, sind Zustände auf der Oberfläche des Filmes, sie nehmen am Gleichgewicht mit der Gasphase teil; sie sind austauschbar. Der β^+ -Zustand jedoch nimmt nicht am Gleichgewicht mit der Gasphase teil. Man muß mit Fromm⁷⁸⁾ annehmen, daß es sich um einen Zustand in der Oberfläche des Filmes handelt.

Fromm postuliert nämlich, daß nach dem Erreichen der Monoschicht, nachdem alle aktiven Zentren für die Adsorption auf der Oberfläche besetzt sind, ein Zustand energetisch günstig ist, bei dem die Adatome auf Zwischengitterplätze oder angeschnittene Oktaederlücken in die Oberfläche eingebaut werden. Für das Besetzen dieses Zustandes ist nach Fromm eine Aktivierungsenergie notwendig.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß das Auffüllen der Monoschicht mit einem starken Druckanstieg verbunden ist. Damit kann die für diesen Zustand ungünstige energetische Lage durch die, mit der Druckerhöhung verbundene, Erhöhung des chemischen Potentials des Wasserstoffs ausgeglichen werden.

Auf den Widerstand des mit Wasserstoff bedeckten Palladium-

filmes hat dieser neue Zustand β^+ kaum merklichen Einfluß. Denn bei einer mittleren freien Weglänge von einigen zig Atomabständen, werden die zusätzlichen Streuatome einen Atomabstand oder zwei in die Oberfläche verlegt.

Daß für die Desorption des β^+ -Zustandes eine hohe Desorptionsenergie (35 kcal/Mol nach ³¹⁾) aufgebracht werden muß, spricht dafür, daß die Adsorption in diesem Zustand aktiviert ist. Aldag et al. finden für die Desorption dieses Zustandes einen Prozeß zweiter Ordnung. Für die Desorption müssen sich zwei, in der Oberfläche befindende Adatome verbinden.

Der β^+ -Zustand ist damit kein üblicher Volumenzustand, vielmehr scheint er ein geeigneter Übergangszustand zwischen der Adsorption auf der Oberfläche und der Absorption im Volumen zu sein (vergleiche auch ⁹³⁾).

4.2 Die Meßtemperatur 77 K

4.2.1 Der unbelegte Palladiumfilm

Das Austrittspotential des unbelegten Filmes beträgt $5,2^{+}_{-0,005}$ V, es hat somit den selben Wert wie bei Eistemperatur. Wölfig ⁷⁹⁾ hat an Nickelfilmen gefunden, daß das Austrittspotential nicht von der Meßtemperatur abhängt. Ein Ergebnis, das in dieser Arbeit für Palladium bestätigt wird.

In der Tabelle 6 ist die Mengenkonzstante M_0 angeführt.

Wie bei 273 K erkennt man auch hier, daß die photoelektrischen Eigenschaften der verschiedenen Filme recht ähnlich sind. Das läßt den Schluß zu, daß die Filme in ihren Eigenschaften reproduzierbar hergestellt sind.

Vergleicht man diese Werte der Mengenkonzstante mit den bei 273 K erhaltenen, so stellt man fest, daß die Mengenkonzstante sich nicht mit der Meßtemperatur ändert. Ein Ergebnis, das auch

am Nickel⁷⁹⁾ gefunden wird.

Tabelle 6: Mengenkonzstante M_O des reinen Palladiumfilmes

Film Nr.	Schichtdicke [Å]	$M_O \left[\frac{\text{Elektronen}}{\text{einfall. Quanten} \times T^2} \right]$
11	89,4	$37,7 \times 10^{-12}$
13	96,2/95,2	32,5 "
14	125	27,4 "
16	105	25,4 "
17	90,4/94,2	28,2 "

Du Bridge⁸²⁾ hat am reinen Palladium die Änderung des Photostromes abhängig von der Temperatur (von 305 K bis 1076 K) untersucht. Er findet zwar eine Abhängigkeit des Photostromes von der Meßtemperatur, besonders für Wellenlängen nahe der langwelligen Grenze, jedoch bei der Auftragung nach Fowler keine Änderung in M und ϕ .

Der spezifische Widerstand ergibt sich zu $\rho = 44,8 \pm 5,5 \mu\Omega \text{ cm}$. Er ist als Mittelwert aus allen gemessenen Filmen ermittelt.

Aus den Daten von Schumicki ($F = 1,2$ angenommen) erhält man einen spezifischen Widerstand von $30 \mu\Omega \text{ cm}$. Diesen Wert gibt auch Chander⁸³⁾ an, der an einem planen Glasträger gemessen hat und daher den Geometriefaktor sehr genau bestimmen kann.

Zusammen mit dem spezifischen Widerstand des reinen Filmes bei 273 K kann man einen Widerstandstemperaturkoeffizienten α ermitteln. Nach Kohlrausch⁵⁰⁾ ist α gegeben durch:

$$\alpha_{273-373} = \frac{\rho_{373} - \rho_{273}}{100 \cdot \rho_{273}} \quad [\text{grad}^{-1}] \quad (4.15)$$

Für Palladium ist nach ⁵⁰⁾ $\alpha_{273-373} = 3,7 \times 10^{-3} [\text{grad}^{-1}]$. Mit den Werten dieser Arbeit ergibt sich ein Widerstandstemperaturkoeffizient

$$\alpha_{77-273} = 2 \times 10^{-3} [\text{grad}^{-1}]$$

Daß dieser Wert geringer ist, als der für kompaktes Material, liegt daran, daß ρ im Nenner von Gl. 4.15 um den temperaturunabhängigen, auf die Gitterstörungen zurückzuführenden Restwiderstand erhöht ist.

4.2.2 Der belegte Palladiumfilm

4.2.2.1 Das Widerstandsverhalten

Für kleine Belegungen entspricht der Kurvenverlauf der Widerstandsänderung mit einem Maximum und einem Minimum dem bei 273 K gefundenen (Abb. 18). Daher wird analog zu 4.1.2.1 geprüft, ob auch bei dieser Meßtemperatur dieses Verhalten des Widerstandes von einem Effekt an der Oberfläche des Filmes verursacht wird. Dazu ist in der Abb. 37 die normierte Widerstandsänderung $\Delta R^+ \equiv (\Delta R/R_0)/(\Delta R/R_0)_{\text{max}}$ über der normierten Belegung $n^+ \equiv n/n_{R_{\text{max}}}$ für verschiedene Filme aufgetragen. Auch hier fallen wie bei 273 K die normierten Werte der unterschiedlich dicken Filme, in dem Belegungsbereich bis zum Minimum, auf eine gemeinsame Kurve zusammen. Auch hier ist über einen beträchtlichen Teil dieses Belegungsbereiches, wie man aus der Abb. 37 entnehmen kann, die normierte Kurve der Parabel aus der Nordheim-Regel (Gl. 4.2) angenähert.

Um einen Vergleich der bei 273 K bzw. 77 K gefundenen normierten Kurven zu ermöglichen, sind diese in der Abb. 38 zusammen mit der Parabel der Gleichung 4.2 dargestellt. Bis zur Belegung $n^+ = 1,3$ verhalten sich die beiden Widerstandskurven praktisch wie die Parabel. Die Meßpunkte für 273 K liegen jedoch etwas oberhalb, die 77 K etwas unterhalb der "Idealkurve". Eine Abweichung in die entsprechende Richtung findet auch Rei-



Abb. 37 Normierte Auftragung der Widerstandsänderung über der normierten Belegung ; MT 77 K

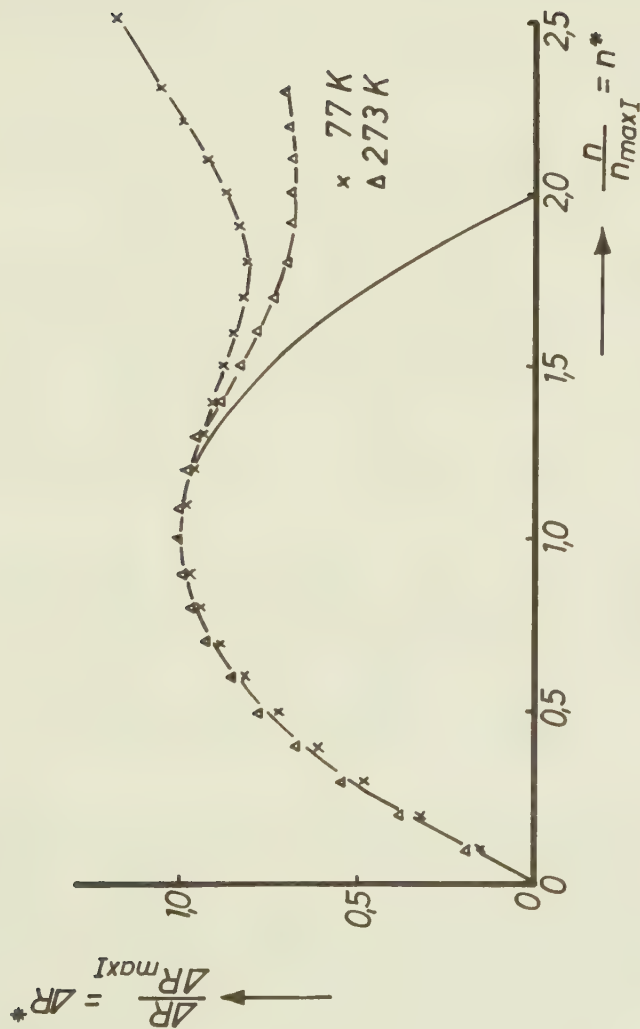


Abb. 38 Vergleich der normierten Widerstandsänderung bei 273 K und 77 K

chenberger⁴⁶⁾ bei seinen Messungen am Nickel-Wasserstoff-System. Diese geringfügige Abweichung könnte durch die unterschiedliche Beweglichkeit der adsorbierten Wasserstoffatome um den Adsorptionsplatz und damit durch einen unterschiedlichen Streuquerschnitt verursacht sein.

Während sich also die Kurven für die unterschiedlichen Filmtemperaturen bis zu der Belegung $n^+ = 1,3$ ähnlich verhalten, was auch bei 77 K für einen reinen Oberflächeneffekt spricht, zeigen sie bei höherer Belegung deutliche Unterschiede:

- a) Die Widerstandsabnahme vom Maximum zum Minimum der betreffenden Widerstandskurve ist bei 77 K geringer als bei 273 K.
- b) Das Widerstandsminimum verschiebt sich bei 77 K verglichen mit 273 K zu niedrigerer Belegung.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den sich am System Nickel - Wasserstoff ergebenden, so stellt man fest:

Zu a) Der normierte Wert ΔR^+ des Widerstandes im Minimum verhält sich bei Nickel und Palladium für die beiden Meßtemperaturen gleich. Man findet

$$\left. \frac{\Delta R_{77}^+}{\Delta R_{273}^+} \right|_{\text{Pd}} = \left. \frac{\Delta R_{77}^+}{\Delta R_{273}^+} \right|_{\text{Ni}} = \frac{0,8}{0,65}$$

Zu b) Beim Nickel verschiebt sich die Lage des Widerstandsminimums nicht, vergleiche ⁴⁶⁾, man erhält es für beide Temperaturen bei der Belegung $n^+ = 2,0$. Beim Palladium jedoch findet man das Minimum des Widerstandes bei $n^+ = 1,8$ für die Meßtemperatur 77 K, gegenüber $n^+ = 2,0$ für 273 K. Diese Verschiebung, die im Nickel-Wasserstoff-System nicht festgestellt wird, muß man als spezifische Eigenschaft des Palladium-Wasserstoff-Systems ansehen.

An diesen, bei beiden Meßtemperaturen auftretenden Abschnitt der Widerstandsänderung schließt sich bei 77 K ein großer Be-

reich linearer Widerstandszunahme mit einem weiteren, zweiten Maximum an (siehe Abb. 16). Untersucht man wie in 4.1.2.1, ob die Lage dieses zweiten Maximums charakteristisch für die Adsorption auf der Oberfläche oder für die Absorption im Volumen ist, so erhält man die in der Tabelle 7 angegebenen und in der Abb. 39 über der Filmdicke aufgezeichneten Werte.

Tabelle 7: Die Lage des zweiten Widerstandsmaximums

Film Nr.	Schichtdicke [Å]	Belegung $n \left[\frac{\text{H-Atome}}{\text{cm}^2} \right]$	$\text{H/Pd} \left[\frac{\text{H-Atome}}{\text{Pd Atome}} \right]$
17	90,4/94,2	425,8 x 10 ¹⁴	0,66
13	95,2/96,9	439,0 "	0,66
16	105	471,6 "	0,655
14	125,5	577,6 "	0,67

Es ergibt sich, daß dieses zweite Maximum des Widerstandes eindeutig durch einen Effekt im Volumen des Filmes verursacht wird, da es bei konstantem H/Pd-Verhältnis auftritt. Normiert man die Meßwerte auf das H/Pd-Verhältnis und auf die Widerstandsänderung an diesem Maximum, so fallen die Widerstandsdaten der verschiedenen Filme angenähert auf eine Kurve zusammen (Abb. 40).

Ist der Film bis nach dem zweiten Maximum belegt, so läßt sich ein Teil des Wasserstoffs durch Abpumpen vom Film entfernen.

Aus dem Widerstandsverhalten des Filmes bei der Wasserstoffzugabe ergibt sich damit eindeutig, daß bei der Meßtemperatur von 77 K zuerst eine Adsorption des Wasserstoffs an der Oberfläche stattfindet, dann wird der weiter zugegebene Wasserstoff im Volumen absorbiert.



Abb. 39 Die Lage des Widerstandsmaximums II: Belegung n bzw. H/Pd gegen die Schichtdicke;
MT 77 K

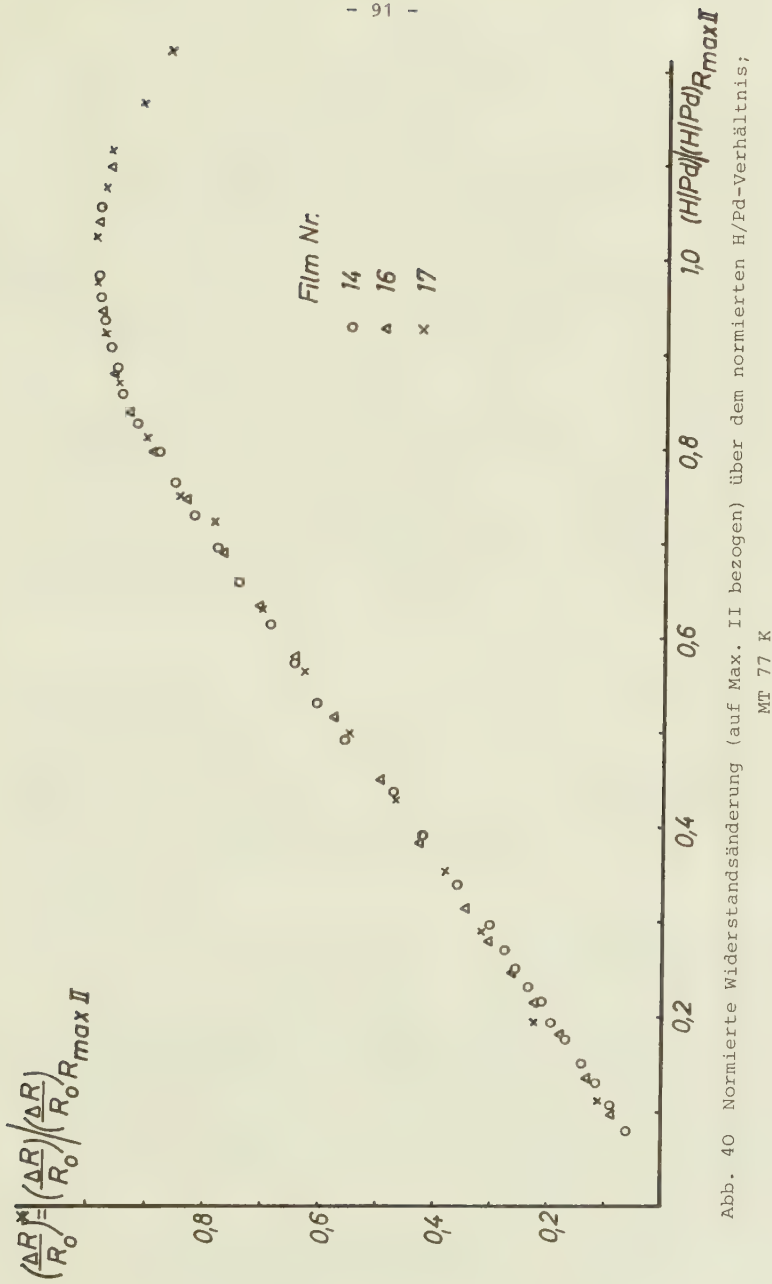


Abb. 40 Normierte Widerstandsänderung (auf Max. II bezogen) über dem normierten H/Pd-Verhältnis;
MT 77 K

4.2.2.2 Die Kinetik der Widerstandsänderung

In der Abb. 41 ist der Verlauf der Kinetik der Widerstandsänderung bei Wasserstoffzugabe schematisch dargestellt. Man erkennt, daß die ersten vier Abschnitte dieser Abbildung den ersten vier Abschnitten der Abb. 24 entsprechen. Ein Unterschied in der schnellen Kinetik besteht nicht, die Geschwindigkeitskonstante der langsamen Kinetik ist für die niedrigere Temperatur jedoch kleiner. Das ist dem Abszissenmaßstab zu entnehmen.

Im Abschnitt 5, der nach dem Widerstandsminimum beginnt, zeigen sich bei 77 K viel stärkere Änderungen als bei Eistemperatur. Der Filmwiderstand nimmt bei der Zugabe von Wasserstoff schnell zu, um sich langsam unter Widerstandsabnahme auf ein Gleichgewicht einzustellen. Jede Zugabe ergibt eine effektive Erhöhung des Widerstandes. Auf diesen Abschnitt folgt ein Abschnitt (Abschnitt 6 in Abb. 41), in dem sowohl schnell wie auch langsam der Filmwiderstand bei jeder Zugabe zunimmt.

Dieses Verhalten des Widerstandes kann man so deuten, daß am Ende der durch Diffusion (siehe 4.1.2.2) bedingten schnellen Kinetik der Film aus einer Schicht (der Dicke x) hoher Wasserkonzentration und einer zweiten (der Dicke $d - x$) geringerer Konzentration besteht. Die langsame Kinetik ist durch den stattfindenden Konzentrationsausgleich bedingt.

Eine Abschätzung (Ersatzschaltbild: Parallelschalten der Widerstände der beiden Schichten) bestätigt das. Man findet einen Bereich (unterer Bereich der linearen Widerstandszunahme), in dem der aus dem Parallelschalten der einzelnen Widerstände sich ergebende resultierende Widerstand nach dem Konzentrationsausgleich geringer ist, als der resultierende Widerstand der sich aus den Widerständen der Schichten mit unterschiedlicher Konzentration ergibt. Mit Annähern an das Maximum II kehrt sich dieses Verhalten jedoch um.

Nach dem zweiten Widerstandsmaximum (Abschnitt 7 in Abb. 41) nimmt der Widerstand ab. Die Änderung erfolgt im ersten schnellen und im zweiten langsamen Teil in die gleiche Richtung.

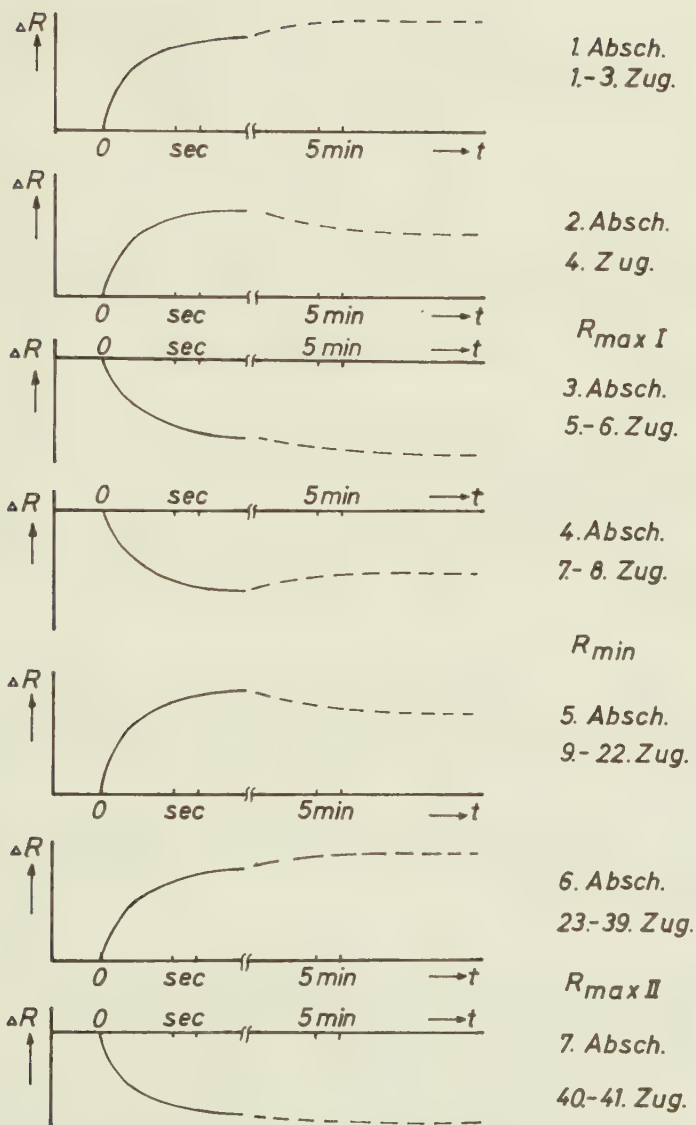


Abb. 41 Kurventypen der Kinetik der Widerstandsänderung bei 77 K (schematisch); Film Nr. 13

Wie in 4.1.2.2 ausführlich dargelegt, ist der erste schnelle Teil der Kinetik durch Diffusion bzw. Nachdiffusion verursacht, der langsame Teil gibt Änderungen am Film wieder.

4.2.2.3 Die Änderung des Austrittspotentials

Auch bei dieser Meßtemperatur findet man für die photoelektrisch bzw. mit der raumladungsbegrenzten Diode gemessene Änderung des Austrittspotentials den gleichen Verlauf. Daher wird wie bei Eistemperatur die photoelektrisch erhaltene Änderung diskutiert.

Die Änderung des Austrittspotentials verhält sich bei Belegungen unterhalb der Belegung des Widerstandsminimums wie bei der Temperatur 273 K (vergleiche Abb. 14 und Abb. 18). Gibt man weiter Wasserstoff zu, nach 4.2.2.1 wird dieser im Volumen absorbiert, so ändert sich das Austrittspotential praktisch nicht mehr.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der relativen Änderung des Photostromes, wie sie Schumicki gefunden hat, so stellt man fest, daß sich das Verhalten von I/I_0 gut mit den Daten des Austrittspotentials dieser Arbeit beschreiben läßt.

Ertl³⁰⁾ gibt an, daß der im Volumen aufgenommene Wasserstoff das Austrittspotential nicht beeinflußt. Das wird durch diese Arbeit bestätigt.

Wendet man das Topping-Modell (siehe 4.1.2.3) auf die Änderung des Austrittspotentials an, so findet man, daß es auch bei der Meßtemperatur von 77 K gut erfüllt ist (Abb. 42) und zwar bis zu $\theta \sim 0,8$. Mit den aus allen Messungen erhaltenen Werten von C_1 und C_2 ergeben sich für das Dipolmoment μ und die Polarisierbarkeit α des adsorbierten Wasserstoffs die in der Tabelle 8 aufgeführten Werte. Zum Vergleich sind die für 273 K erhaltenen Ergebnisse noch einmal mit angegeben.

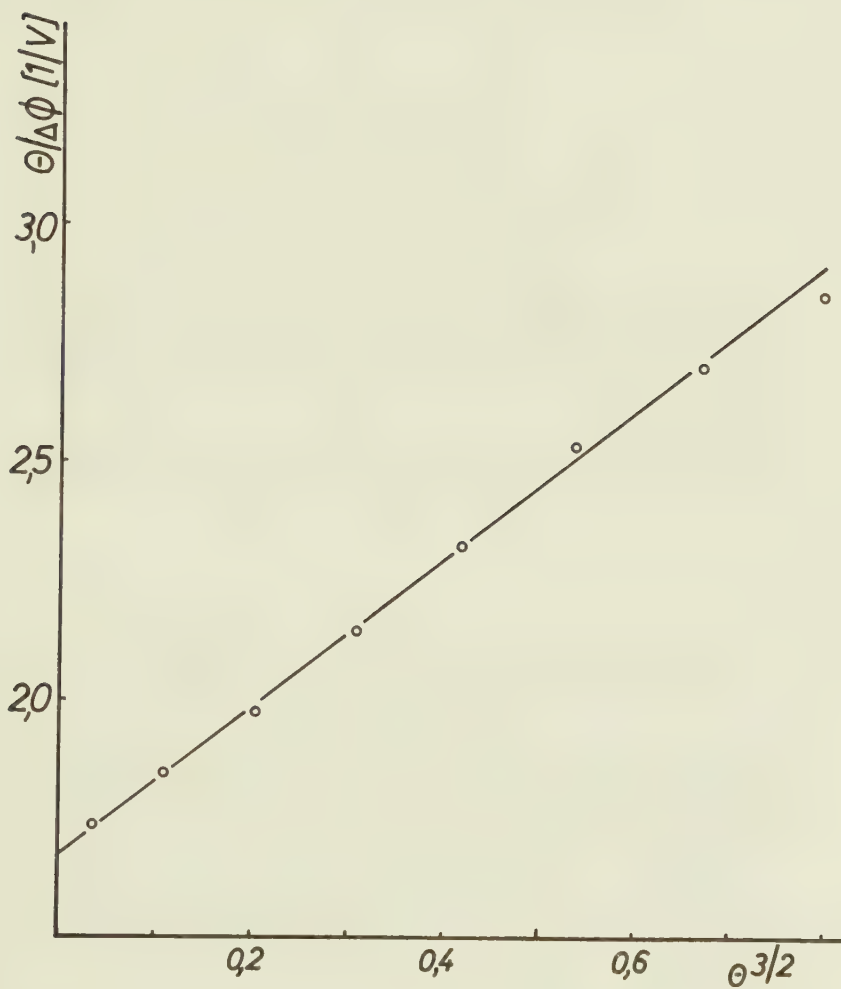


Abb. 42 Auftragung nach dem Topping-Modell; Film Nr. 14;
MT 77 K; ($\theta = \text{zweimal } n_{R_{\max I}}$)

Tabelle 8: Dipolmoment μ und Polarisierbarkeit α von adsorbiertem Wasserstoff

MT [K]	α [cm ³]	μ [D]
77	$0,7 \pm 0,25 \times 10^{-24}$	$0,06 \pm 0,025$
273	$0,82 \pm 0,2 \times 10^{-24}$	$0,053 \pm 0,01$

Die Variation in Tabelle 8 ergibt sich aus der maximalen Abweichung vom Mittelwert, der aus den Daten aller Filme bestimmt ist. Man entnimmt der Tabelle 8, daß sich α unabhängig von der Meßtemperatur ergibt, wie es für die Verschiebungspolarisation gefordert ist.

Aus quantenmechanischen Rechnungen erhält man nach Kittel⁸⁴⁾ die Polarisierbarkeit eines Wasserstoffatoms zu:

$$\alpha_H = \frac{9}{2} a_H^3 \quad (4.16)$$

a_H ist der Radius der ungestörten Bahn = Bohr'scher Radius $0,53 \times 10^{-8}$ cm. Damit wird $\alpha_H = 0,675 \times 10^{-24}$ cm³.

Diesen Wert gibt auch Hassé⁸⁵⁾ an, der α aus einem wellenmechanischen Atommodell berechnet. Experimentell hat Scheffers⁸⁶⁾ die Polarisierbarkeit von Wasserstoffatomen durch Molekularstrahlungsmessungen bestimmt. Er findet $\alpha = 0,6 \pm 0,2 \times 10^{-24}$ cm³.

Das Dipolmoment des adsorbierten Wasserstoffs hat Toya⁸⁷⁾ berechnet. Für die Adsorption von Wasserstoff an Nickel oder Kupfer erhält er durch Abschätzen

$$\mu_r = 0,06 \text{ D}$$

$$\mu_s = 0,08 \text{ D}$$

r und s bedeuten unterschiedliche Adsorptionsplätze.

Die Übereinstimmung der Werte aus Tabelle 8 mit den Literaturwerten ist gut. Damit ist die Lage der Monoschicht $\theta = 1$ bei zweimal der Belegung des Widerstandsmaximums bestätigt.

4.2.2.4 Die Änderung der Mengenkonzanten

Für niedrige Belegungen nimmt die Mengenkonzante zu, ebenso wie bei 273 K. Die größte Änderung der Mengenkonzante erfolgt im Bereich unmittelbar vor dem Widerstandsminimum.

Die Aufnahme von Wasserstoff im Volumen ändert die Mengenkonzante nicht. Damit verhalten sich die Mengenkonzante und das Austrittspotential im Bereich der Absorption gleich.

Für die Änderung der Mengenkonzanten bis zum Widerstandsminimum erhält man $\Delta \lg m = 0,1$. Die Größenordnung der Änderung ist damit für die beiden Meßtemperaturen gleich.

4.2.2.5 Der Verlauf des Druckes

Aus der Abb. 17 erkennt man, daß sich der Druck im Bereich der Adsorption, also bis zum Minimum der Widerstandskurve stark ändert. In dem Belegungsabschnitt, in dem der Filmwiderstand linear zunimmt, ändert sich der Druck in der Gasphase kaum (vergleiche Abb. 17). Am zweiten Widerstandsmaximum steigt er jedoch wiederum sehr stark an. Aus der Literatur sind im Bereich der Absorption des Wasserstoffs entsprechende Kurven für höhere Meßtemperaturen und höhere Drucke bekannt. In der Abb. 43 wird solch ein in der Literatur²³⁾ angegebenes Zustandsdiagramm schematisch dargestellt.

Der Vergleich der Abb. 43 mit der Abb. 17 zeigt, daß sich der Druckverlauf ganz entsprechend verhält. Daraus ergibt sich für den Belegungsbereich, in dem der Widerstand linear zunimmt und der Druck nahezu konstant bleibt, daß es sich um das Zweiphasengebiet handeln muß.

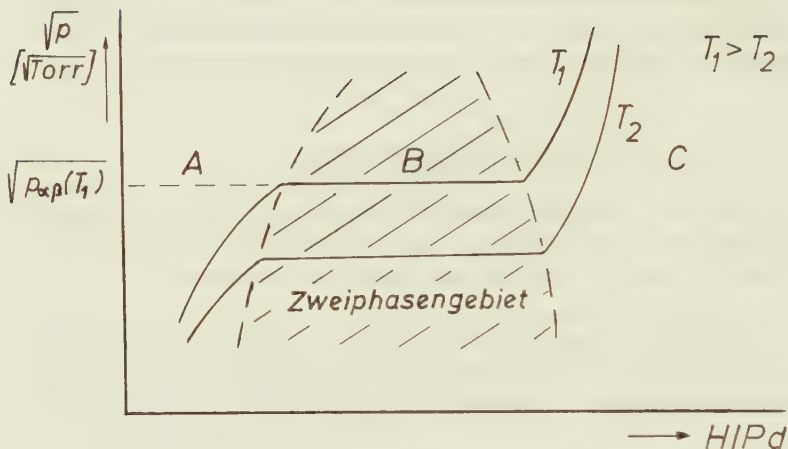


Abb. 43 Zustandsdiagramm für die Wasserstoffabsorption im Palladium

4.2.3 Die Zustände im Palladium-Wasserstoff-System bei 77 K

In der Abb. 44 sind die erhaltenen Meßkurven schematisch dargestellt und die Bereiche unterschiedlicher Wasserstoffzustände eingezeichnet, die sich aus dem Verhalten der Meßdaten abzeichnen.

Bei der Diskussion der einzelnen Meßvorgänge hat sich gezeigt, daß diese sich für niedrige Wasserstoffbelegungen ebenso wie bei der Eistemperatur verhalten. Daher sind auch der Bereich I, dem die ungeordnete β_2 -Phase zugeordnet ist, und der Bereich II, in dem die ungeordnete und die geordnete Adsorptionsphase nebeneinander vorhanden sind, wie in 4.1.3 ausgeführt, festgelegt.

Im Bereich III baut sich die geordnete β_1 -Oberflächenphase weiter auf. Alle Meßgrößen haben sich bis zu diesem Bereich wie bei 273 K verhalten. Das Widerstandsminimum, das im Bereich III liegt, verhält sich jedoch nicht wie bei der höheren Meßtemperatur. Es liegt bei niedrigerer Belegung. Man muß annehmen,

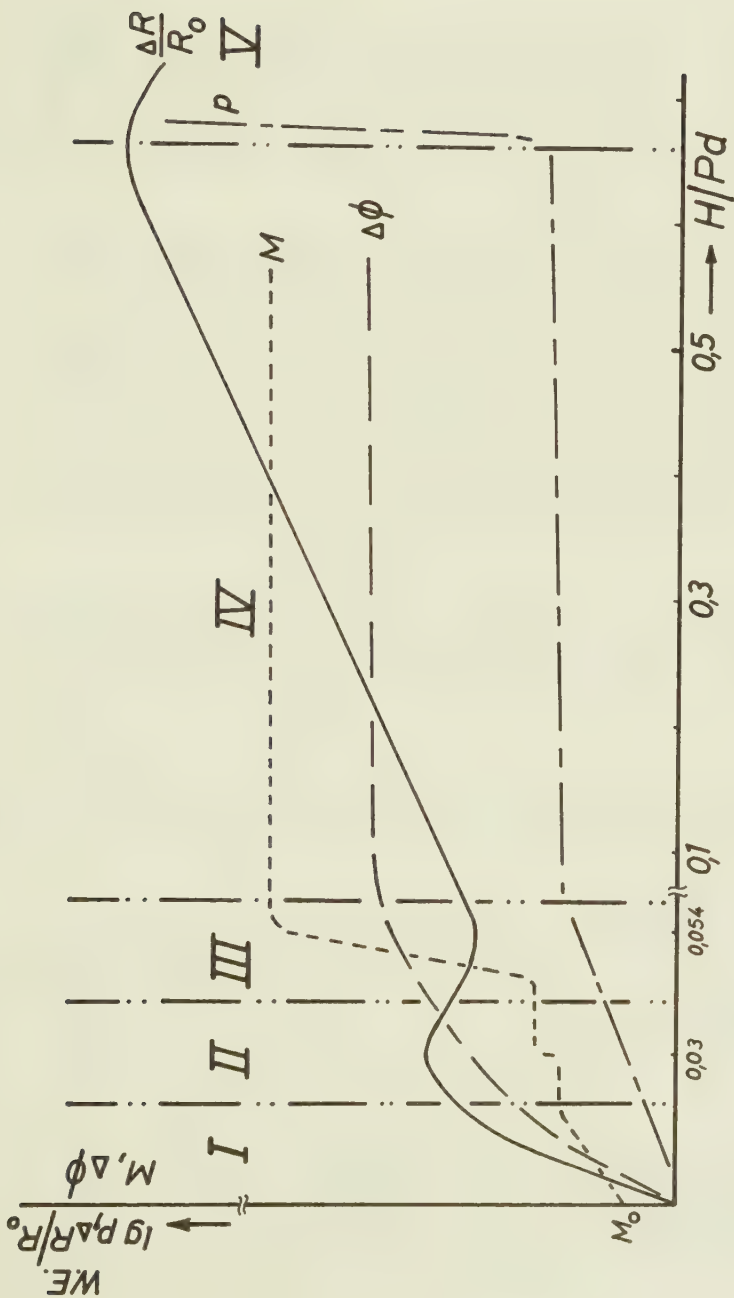


Abb. 44 Schematische Darstellung der Zustandsbereiche MT 77 K

daß es durch den β_1 -Zustand und die α -Volumenphase zustande kommt. Die α -Volumenphase (A in der Abb. 43) bewirkt die vorzeitige Widerstandserhöhung des Palladiumfilmes. In diesem Bereich liegen somit eine Oberflächenphase (β_1) und, bei größeren Belegungswerten dieses Bereiches, die wasserstoffarme Volumen- α -Phase zusammen vor.

Das Zustandsdiagramm der Volumenzustände im Palladium-Wasserstoffsystem ist, wie aus der Literatur zu entnehmen ist, nur für Temperaturen über 177 K ausgemessen. Trotzdem kann man diese Daten benützen, um die Größenordnung des Druckes $p_{\alpha\beta}$ abzuschätzen. Dieser Druck $p_{\alpha\beta}$ ist der am Übergang reine α -Phase - Zweiphasengebiet herrschende Druck in der Gasphase (siehe Abb. 43). Nach Flanagan et al.⁸⁸⁾ ergibt sich nämlich für Temperaturen 225 K ein linearer Zusammenhang zwischen $\lg p$ und der Temperatur T, so daß man $p_{\alpha\beta}$ bis zu der Meßtemperatur von 77 K dieser Arbeit extrapolieren kann (Abb. 45).

Man erhält $p_{\alpha\beta}$ (77 K) = $3,4 \times 10^{-8}$ Torr. Mit diesem Druck ist es möglich, die zugehörige Volumenzusammensetzung $n_{\alpha\beta}$ des Filmes zu berechnen. Denn nach Flanagan et al. gilt:

$$\Delta G_H^{\text{exc}} = \frac{1}{2} RT \ln \left[p \cdot \left(\frac{1-n}{n} \right)^2 \right] \quad (4.17)$$

G_H^{exc} ist die Änderung der Gibb'schen freien Überschuß-Energie $p[\text{atm}]$ der Druck

$n \left[\frac{\text{H Atome}}{\text{Pd Atome}} \right]$ ist das H/Pd-Verhältnis.

Flanagan et al. finden einen linearen Zusammenhang von $\lg \left(p \left(\frac{1-n}{n} \right)^2 \right)$ und $1/T$.

Mit $p_{\alpha\beta} = 4,5 \times 10^{-11}$ atm ergibt sich

$$n_{\alpha\beta} \equiv n_{\alpha\text{max}} = \left(\frac{\text{H}}{\text{Pd}} \right)_{\alpha\beta} = 3,1 \times 10^{-3}$$

Das bedeutet für einen Palladiumfilm der Schichtdicke $100 \text{ \AA}$, daß die α -Volumenphase durch $2,1 \times 10^{14} \text{ H Atome/cm}^2$ vollständig

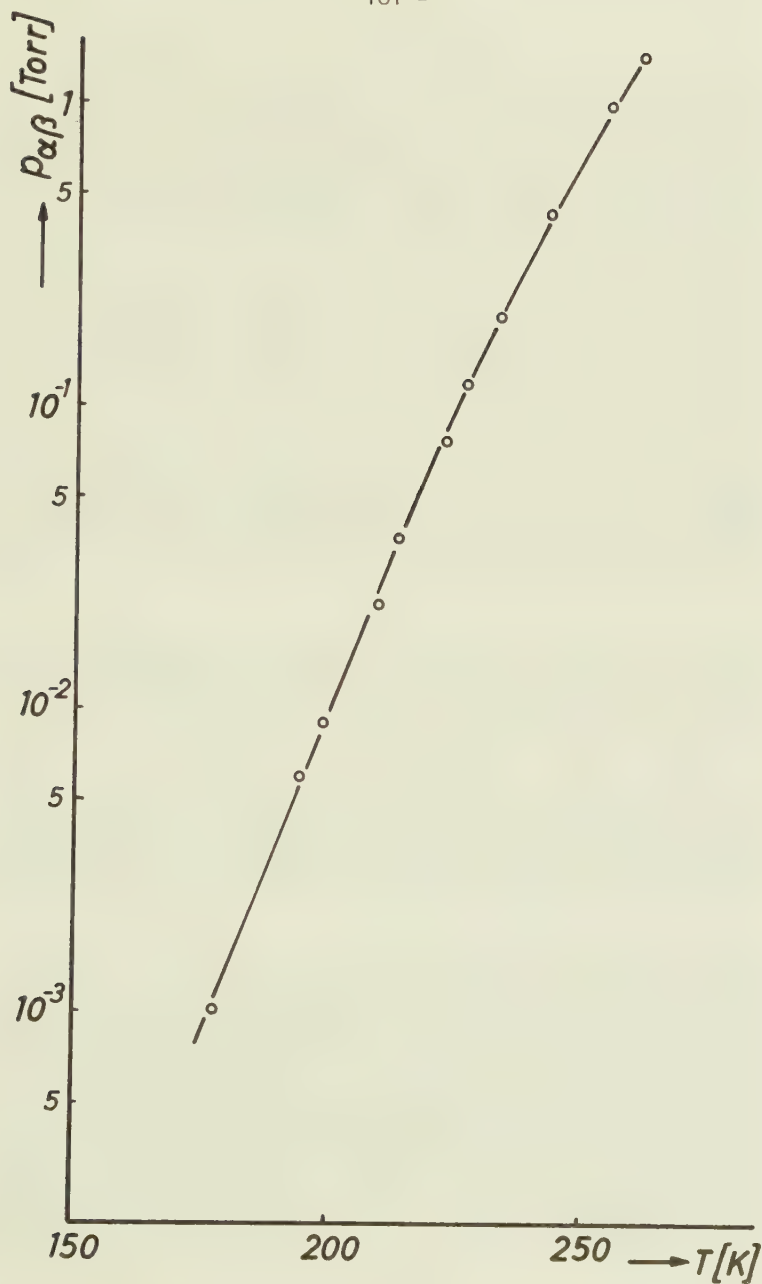


Abb. 45 $p_{\alpha\beta}$ [Torr] gegen T [K] nach ⁸⁸⁾

ausgebildet ist. Damit ist wie aus der Abb. 18 zu ersehen ist, die Volumen- α -Phase auf die Belegung bezogen sehr schwach ausgeprägt. Sie macht nur etwa 10 % des auf der Oberfläche adsorbierten Gases aus. Mit dem Bereich III sind die Vorgänge an der Oberfläche des Filmes vollständig abgeschlossen.

In dem Bereich IV, der bei weiterer Zugabe von Wasserstoff folgt existieren die α - und die β -Volumen-Phase nebeneinander. Dieser Bereich umfaßt das Zweiphasengebiet B der Abb. 43. In diesem Bereich ist nach der Abb. 17 der Druck nahezu konstant, wie es für einen Koexistenzbereich gefordert ist.

Nach Flanagan und Maeland⁸⁹⁾, die das Palladium-Wasserstoff-System röntgenographisch untersucht haben, tritt in diesem Bereich eine deutliche Gitteraufweitung auf. Dennoch ändert sich nach 4.2.2.4 die Mengenkonzstante nicht.

Gibt man weiter Wasserstoff zu, so liegt ab einem H/Pd-Verhältnis von ca. 0,66 die reine β -Volumenphase, der Bereich V in Abb. 44, vor. In dieser Phase wird der Wasserstoff in die Oktaederlücken des Palladiumgitters eingebaut.

Vergleicht man die in dieser Arbeit zur Deutung der Meßergebnisse angegebenen Zustände mit den Desorptionsspektren, so ergibt sich, daß nicht alle diese Zustände bei der Desorption des Wasserstoffs gefunden werden.

Aldag und Schmidt³¹⁾ beladen bei 100 K einen polykristallinen Draht. Sie finden neben den Oberflächenzuständen (β_1 , β_2 , β_3), die sie auch schon bei höheren Meßtemperaturen gefunden haben (siehe 4.1.3) einen weiteren Desorptionspeak bei 220 - 250 K. Sie geben an, daß die Wasserstoffmenge, die diesem Peak entspricht, die Wasserstoffmengen der anderen weit übersteigt und daß sich dieser Peak bei einem Druck von 10^{-4} Torr nicht sättigen läßt. Man muß daher annehmen, daß es sich bei dem diesem Peak entsprechenden Zustand um die wasserstoffreiche β -Volumenphase handelt.

Ebenso wie Aldag et al. finden auch Babenkova et al.³²⁾ einen

Zustand von im Volumen gelöstem Wasserstoff bei der Desorption von gesättigtem Palladium-Mohr.

Aus der Widerstandsänderung ergibt sich, daß zunächst die Oberflächenzustände besetzt werden, dann löst sich der Wasserstoff bei weiterer Zugabe im Volumen. Die elektrischen, die photoelektrischen Daten und der Druck liefern deutlich verschiedene Oberflächen- und Volumen-Zustandsbereiche des Wasserstoffs im Palladium-Wasserstoff-System, wie sie z. B. auch bei Suszeptibilitätsmessungen für den Absorptionsbereich gefunden werden⁹⁰⁾.

Die Desorptionsspektren zeigen jedoch keinen Hinweis auf die wasserstoffarme α -Volumenphase. Wie sich aus dieser Arbeit ergibt, ist das verständlich, da dieser Zustand nur sehr schwach ausgeprägt ist. Aus dem gleichen Grund ist der bei der höheren Meßtemperatur gefundene Übergangszustand von der Adsorption zur Absorption bei der tieferen Temperatur nicht aufzulösen.

Einen ganz anderen Verlauf der Änderung des Austrittspotentials, als er in dieser Arbeit gefunden wird, gibt Dús⁹¹⁾ an. Dús mißt bei 78 K die Änderung des Austrittspotentials mit einem statischen Kondensator. Er findet für niedrige Belegungen eine Zunahme des Austrittspotentials in der auch in dieser Arbeit gefundenen Größe. Bei weiterer Wasserstoffzugabe beobachtet er jedoch eine sehr starke Abnahme des Austrittspotentials durch eine elektropositive Form des aufgenommenen Wasserstoffs. Diese Abnahme ist etwa viermal so groß wie die vorherige Zunahme.

Im Gegensatz zu den Dús'schen Ergebnissen ist zu bemerken, daß weder photoelektrisch noch mit der raumladungsbegrenzten Diode ein Hinweis auf eine Abnahme des Austrittspotentials gefunden wird. Eine merkliche Abnahme des Austrittspotentials sollte nach den Ergebnissen von Switendick et al.¹⁸⁾ nicht stattfinden, denn er findet mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie ($E = 21,2$ eV) im Palladium-Wasserstoff-System neue Zustände, die durch die Kopplung der Wasserstoff s-Orbitale mit den s-p-Orbitalen des Palladiums entstehen und die etwa 5 eV unter der Fermienergie sich befinden.

5. Zusammenfassung

Das Palladium-Wasserstoff-System wird bei 273 K und 77 K durch die Messung des elektrischen Widerstandes, des Photoeffektes, der Änderung des Austrittspotentials mit der raumladungsbegrenzten Diode und des Gleichgewichtsdruckes in der Gasphase untersucht. Das Palladium liegt dabei als polykristalliner Film vor.

Zu diesem Zweck wird eine Ultrahochvakuum-Apparatur aufgebaut, die es ermöglicht, mit einer dafür entwickelten Meßzelle diese Untersuchungen auszuführen. Ein Vakuumultraviolett-Monochromator mit Glimmentladungslampe dient bei der Messung des Photoeffekts als wellenlängenveränderliche Lichtquelle. Die Glühkathode der raumladungsbegrenzten Diode ist ein thorierter Iridiumfaden.

Bei 273 K verläuft der Filmwiderstand bei zunehmender Wasserstoffbelegung durch ein Maximum und ein Minimum. Das Austrittspotential nimmt zu, die Änderung des Austrittspotentials wird geringer mit zunehmender Belegung. Die Mengenkonzstante nimmt ebenfalls zu. Aus der Widerstandskinetik läßt sich zeigen, daß die anfänglich schnelle Widerstandsänderung bei jeder Zugabe durch die Diffusion des zugegebenen Wasserstoffs zum Film sowie die Nachdiffusion bedingt ist. Die sich anschließende langsame Kinetik dagegen wird durch Vorgänge auf dem Film verursacht. Aus der Änderung des Austrittspotentials lassen sich mit dem Topping-Modell das Dipolmoment $\mu = 0,053 \pm 0,01$ D und die Polarisierbarkeit $\alpha = 0,82 \pm 0,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ des adsorbierten Wasserstoffs bestimmen. Für die Änderung der Mengenkonzstanten findet man $\Delta \lg M = 0,12$. Da sowohl der Gleichgewichtsdruck wie auch die Belegung bestimmt werden, kann man aus der Langmuirschen Adsorptionsisotherme für dissoziative Adsorption die monomolekulare Bedeckung bestimmen. Aufgrund des charakteristischen Verhaltens der Meßdaten muß man drei Zustände (β_1 , β_2 , β^+) atomaren Wasserstoffs annehmen. Der Vergleich mit Desorptionsspektren und LEED-Untersuchungen in der Literatur bestätigt diese Annahme.

Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) ergibt sich für niedrige Wasserstoffbelegungen das gleiche Verhalten der Meßdaten wie bei 273 K. Der Filmwiderstand zeigt die beiden Extremwerte, aus der Änderung des Austrittspotentials erhält man das Dipolmoment $\mu = 0,06 \pm 0,025$ D und die Polarisierbarkeit $\alpha = 0,7 \pm 0,25 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ des Wasserstoffs, die Mengenkonzstante ändert sich um $\Delta \lg M = 0,1$.

An diesen beiden Temperaturen gemeinsamen Adsorptionsbereich schließt sich bei 77 K ein Absorptionsbereich an. Dieser enthält ein Zweiphasengebiet, in dem der Widerstand proportional der Belegung zunimmt und der Druck in der Gasphase über dem Film nahezu konstant ist. Bei weiterer Wasserstoffzugabe zeigt die Widerstandskurve ein zweites Maximum bei $H/Pd = 0,66$, und der Druck steigt stark an. Im ganzen Bereich der Aufnahme des Wasserstoffs im Palladiumgitter ändern sich die Mengenkonzstante und das Austrittspotential nicht.

Zur Deutung dieses Verhaltens nimmt man an, daß zunächst die Oberflächenzustände (β_1, β_2) besetzt werden und dann die Aufnahme des Wasserstoffs im Volumen erfolgt. Es kann gezeigt werden, daß der wasserstoffarme α -Volumenzustand nur sehr schwach ausgeprägt ist und daß dieser sich in einer Verschiebung des Widerstandsminimums zu kleinerer Belegung bemerkbar macht. Ein Vergleich mit den Desorptionsspektren in der Literatur macht deutlich, daß zwar die Oberflächenzustände und der wasserstoffreiche Volumen- β -Zustand gefunden werden, aber nicht die α -Volumenphase.

Lebenslauf

28. 7. 1943	geboren als Sohn des Bäckermeisters Adolf Ritter und seiner Ehefrau Margarethe geb. Fischer
1949 - 1954	Besuch der Volksschule in Bamberg und Augsburg
1954 - 1964	Besuch der Oberrealschule in Mindelheim
Juni 1964	Reifeprüfung
Oktober 1964	Immatrikulation an der Technischen Hochschule München für das Fach Physik/A
Juli 1966	Diplomvorprüfung
September 1968 - Januar 1970	Diplomarbeit am Institut E 13 unter Lei- tung von Herrn Prof. Dr. E. Lüscher
Juni 1970	Diplomhauptprüfung
1. 11. 1970 - 30. 6. 1972	als Dipl.-Ing. für Physik in der Grund- lagenforschung bei Firma Siemens, Er- langen, UB Med.
Juli 1972	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
ab Januar 1973	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990